



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METALİK BİYOMALZEMELERİN ELEKTROKAPLAMA YÖNTEMİ
İLE HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI, KARAKTERİZASYONU,
MODELLEME VE YAPAY ZEKA UYGULAMALARI**

**MEHMET İBRAHİM COŞKUN
ENFORMATİK ANABİLİM DALI**

DOKTORA TEZİ

**HATAY
MAYIS-2016**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METALİK BİYOMALZEMELERİN ELEKTROKAPLAMA YÖNTEMİ
İLE HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI, KARAKTERİZASYONU,
MODELLEME VE YAPAY ZEKA UYGULAMALARI**

MEHMET İBRAHİM COŞKUN
ENFORMATİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

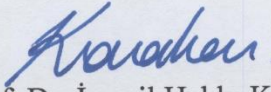
HATAY
MAYIS-2016

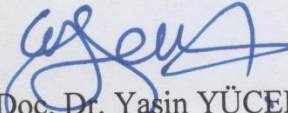
T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

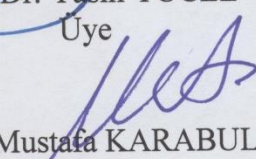
**METALİK BİYOMALZEMELERİN ELEKTROKAPLAMA YÖNTEMİ İLE
HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI, KARAKTERİZASYONU, MODELLEME
VE YAPAY ZEKA UYGULAMALARI**

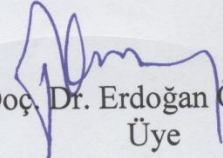
Mehmet İbrahim COŞKUN
ENFORMATİK ANABİLİM DALI
DOKTORA TEZİ

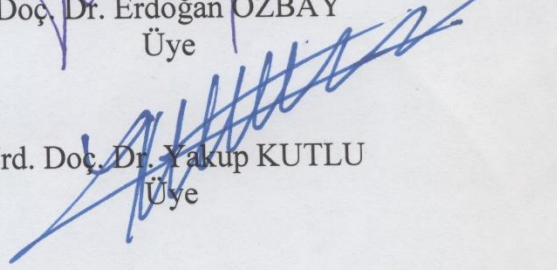
Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN danışmanlığında hazırlanan bu tez **09/05/2016** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN
Başkan


Doç. Dr. Yasin YÜCEL
Üye


Doç. Dr. Mustafa KARABULUT
Üye


Doç. Dr. Erdoğan ÖZBAY
Üye


Yrd. Doç. Dr. Yakup KUTLU
Üye

Kod No: 74

Prof. Dr. Okan ŞENER
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 10640

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

09.05.2016

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Mehmet İbrahim COŞKUN

ÖZET

METALİK BİYOMALZEMELERİN ELEKTROKAPLAMA YÖNTEMİ İLE HİDROKSİAPATİT KAPLANMASI, KARAKTERİZASYONU, MODELLEME VE YAPAY ZEKA UYGULAMALARI

Bu tez çalışmasında CoCrMo metalik biyomalzemelerin biyouyumluluk özelliklerini ve korozyon direncini arttırmak için elektrokaplama metodu ile hidroksiapatit ile kaplanmıştır. Elektrodepozisyon deneylerinde elektrolit sıcaklığı, elektrolit pH değeri, elektrolit konsantrasyonları, uygulanan potansiyel ve kaplama süresi gibi kaplama özelliklerini etkileyen farklı deneysel parametreler uygulanmıştır. Sentetik vücut sıvısında (SBF) yapılan korozyon analizleri ile üretilen kaplamaların biyolojik performansı ölçülmüştür. FTIR ve Elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak üretilen kaplamaların kimyasal ve morfolojik yapısı incelenmiştir. COMSOL Multiphysics, Yanıt Yüzey Analizi (RSM) ve Yapay Sinir Ağları (ANN) gibi modelleme ve optimizasyon yöntemleri kullanılarak üretim parametreleri ve korozyon analizlerinden elde edilen veriler işlenmiş ve modellenmiştir. Her bir elektrodepozisyon parametresinin hidroksiapatit kaplamanın özelliklerine olan etkisi ortaya konulmuş, daha iyi korozyon direncine sahip biyomalzeme üretimi için uygulanması gereken şartlar belirlenmiştir. Bu tez çalışmasında kullanılan yapay zeka (AI) uygulamalarının ve benzerlerinin biyomalzeme alanına kullanılması istenen özelliklere sahip biyomalzemelerin üretilmesine olanak vererek medikal sektöre önemli bir katkı yapacaktır.

2016, 189 sayfa

Anahtar Kelimeler: Hidroksiapatit, CoCrMo, korozyon, modelleme, optimizasyon

ABSTRACT

COATING OF METALLIC BIOMATERIALS WITH HYDROXYAPATITE, CHARACTERIZATION, MODELLING AND ARTIFITICIAL INTELLIGENCE APPLICATIONS

In this thesis, CoCrMo metallic biomaterials were coated with a hydroxyapatite layer to improve biocompatibility and corrosion resistance properties. During electrodeposition experiments, various experimental parameters such as: electrolyte temperature, electrolyte pH, electrolyte concentrations, applied potential and deposition time were investigated. Biologic performance of the fabricated coatings was investigated by corrosion analysis performed in a simulated body fluid (SBF). Morphologic and chemical structure of the fabricated coatings was analyzed using FTIR and electron microscope (SEM). Modelling and optimization methods such as COMSOL Multiphysics, Response Surface Methodology (RSM) and Artificial Neural Networks (ANN) were used to model and classify data gained from analysis. Effect of each electrodeposition parameter on the properties of hydroxyapatite coatings was introduced and conditions to fabricate a better biologic material were determined. It is suggested that using artificial intelligence (AI) applications to fabricate biomaterials with desired properties as in this thesis, will make a great contribution to medical market.

2016, 189 pages

Key Words: Hydroxyapatite, CoCrMo, corrosion, modelling, optimization

TEŞEKKÜR

Doktora tez konusunun belirlenmesinde, deneysel çalışmalar ve araştırmalar boyunca sahip olduğu derin bilgi birikimi ve tecrübesi ile beni yönlendiren ve destekleyen değerli danışman hocam Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasının takibi ve çalışmada kullanılan yapay zeka ve modelleme uygulamaları konusunda hiçbir yardımı esirgemeyen Tez İzleme Komitesi üyeleri Doç. Dr. Yasin YÜCEL ve Yrd. Doç. Dr. Yakup KUTLU' ya en içten teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım. Tezimin düzenlenmesinde önemli katkıları olan sayın tez savunma jüri üyeleri Doç. Dr. Erdoğan ÖZBAY ve Doç. Dr. Mustafa KARABULUT' a teşekkür ederim.

North Texas Üniversitesindeki deneysel çalışmalarım boyunca beni yönlendiren ve derin tecrübelerini benimle paylaşan değerli hocam Prof. Dr. Teresa Diane GOLDEN' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

NeuroSolutions yazılımının kullanımında sağladığı destek ve yardımdan dolayı sayın dolayı Yrd. Doç. Dr. Rasim ÖZDEMİR' e ve Yrd. Doç. Dr. Erdoğan KANCA' ya teşekkür ederim.

Tez çalışmasında sunduğu maddi destek ile çalışmayı destekleyen Mustafa Kemal Üniversitesi Araştırma Projeleri Komisyonuna (Proje no: 10640) teşekkürlerimi sunarım.

2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Burs Programı kapsamında sağladığı destekten ötürü TÜBİTAK Bilim İnsani Destekleme Daire Başkanlığı birimine teşekkür ederim.

2214 Yurtdışı Doktora Sırası Araştırma Burs Programı kapsamında sağladığı destekten ötürü TÜBİTAK Bilim İnsani Destekleme Daire Başkanlığı birimine teşekkür ederim.

Hem yurtiçinde hem yurtdışında çalışmalarım boyunca bana destek olan sevgili eşime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	3
3. MATERYAL ve YÖNTEM	11
3.1. Biyomedikal Malzemeler.....	11
3.1.1. Metalik Biyomalzemeler.....	12
3.1.2. Hidroksiapatit.....	15
3.1.3. Hidroksiapatit Üretim Yöntemleri	16
3.2. Elektrokimyasal Depolama Yöntemi	17
3.3. Elektroforez Yöntemi.....	22
3.4. Elektrokimyasal Depolamayı Etkileyen Faktörler.....	23
3.4.1. Elektrolite Katılan Maddelerin Cinsi ve Miktarı	24
3.4.2. Elektrolit pH Değeri.....	24
3.4.3. Akım Yoğunluğu ve Potansiyel	25
3.4.4. Depolama Süresi	25
3.4.5. Elektrolit Sıcaklığı	25
3.5. Elektrokimyasal Depolama Deney Düzeneği	26
3.6. Elektrodepolama Deneylerinde Kullanılan Ekipmanlar	27
3.6.1. Çalışma Elektrodu.....	29
3.6.2. Yardımcı (Karşıt) Elektrot	30
3.6.3. Referans Elektrot	31
3.6.4. Elektrodepozisyon Hücresi	32
3.7. Korozyon Analizi.....	32
3.7.1. Potansiyodinamik Polarizasyon (Tafel) Analizi	34
3.7.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Analizi (EIS)	35
3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	37
3.9. FTIR Analizi	40
3.10. Bilgisayar Destekli Modelleme, Optimizasyon ve Yapay Zeka Yöntemler	42
3.10.1. COMSOL Multiphysics	43
3.10.2. Yanıt Yüzey Analizi (RSM) Yöntemi	44
3.10.3. Yapay Sinir Ağları (ANN).....	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	50

4.1.	Farklı pH Değerlerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların COMSOL Multiphysics Yazılımı ile Korozyon Analizlerinin Modellenmesi.....	50
4.1.1.	Farklı pH Değerlerinde Hidroksiapatit Kaplamaların Üretilmesi.....	50
4.1.2.	Farklı pH Değerlerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların EIS Analizleri.....	52
4.1.3.	Farklı pH Değerlerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların Potansiyodinamik Polarizasyon (TAFEL) Analizleri.....	56
4.1.4.	EIS Analizlerinin COMSOL Multiphysics Yazılımı ile Modellenmesi	57
4.1.5.	Farklı pH Değerlerinde Üretilen Kaplamaların FTIR Analizleri.....	65
4.1.6.	Farklı pH Değerlerinde Üretilen Kaplamaların SEM Analizleri	68
4.2.	Hidroksiapatit Kaplamasında Kullanılan Elektrolit İçeriğinin Optimizasyonu	69
4.2.1.	Elektrolit Optimizasyonu için CCD ile Oluşturulan DeneySEL Tasarım.....	70
4.2.2.	Elektrolit optimizasyonu için hidroksiapatit kaplamaların üretilmesi	71
4.2.3.	Elektrolit Optimizasyonu için RSM Modelinin Formülasyonu.....	72
4.2.4.	Elektrolit Optimizasyonu için RSM Modelinin İstatistiksel Analizi.....	73
4.2.5.	Elektrolit Parametrelerinin Optimizasyonunda Yüzey Grafiklerinin İncelenmesi	76
4.2.6.	Elektrolit Optimizasyonu ve RSM Modelinin Doğrulanması	79
4.2.7.	Elektrolit Optimizasyonu için Üretilen Kaplamaların EIS Analizleri	79
4.2.8.	Elektrolit Optimizasyonu için Üretilen Kaplamaların Potansiyodinamik Polarizasyon (TAFEL) Analizleri.....	83
4.2.9.	Elektrolit Optimizasyonu için Üretilen Kaplamaların SEM Analizleri.....	86
4.3.	Hidroksiapatit Üretiminde pH, Süre ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonu	87
4.3.1.	Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin Optimizasyonu için Hazırlanan DeneySEL Tasarım.....	88
4.3.2.	Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin Optimizasyonu için Hidroksiapatit Kaplamaların Üretilmesi	89
4.3.3.	Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin Optimizasyonu için RSM Modelinin Formülasyonu.....	91
4.3.4.	Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin Optimizasyonu için RSM Modelinin Analizi	91
4.3.5.	Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin Yüzey Grafiklerinin İncelenmesi.....	94
4.3.6.	Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin Optimizasyonu ve Modelin Doğrulanması.....	97
4.3.7.	Farklı Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların EIS Analizleri.....	97
4.3.8.	Farklı Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların Potansiyodinamik Polarizasyon (TAFEL) Analizleri	103
4.3.9.	Farklı Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların SEM ve EDX Analizleri.....	105

4.3.10.	Farklı Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların FTIR Analizleri	110
4.4.	Hidroksiapatit Üretiminde Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonu	113
4.4.1.	Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonu için Hazırlanan Deneysel Tasarım.....	114
4.4.2.	Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonu için Hidroksiapatit Kaplamaların Üretilmesi	115
4.4.3.	Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonunda RSM Modelinin Formülasyonu.....	117
4.4.4.	Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonunda RSM Modelinin İstatistiksel Analizi.....	117
4.4.5.	Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Yüzey Grafiklerinin İncelenmesi....	120
4.4.6.	Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonu ve Modelin Doğrulanması.....	123
4.4.7.	Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların EIS Analizleri.....	123
4.4.8.	Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinde Üretilen Kaplamaların Potansiyodinamik Polarizasyon (TAFEL) Analizleri.....	128
4.4.9.	Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların SEM Analizleri.....	130
4.4.10.	Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinde Üretilen Kaplamaların FTIR Analizleri.....	132
4.5.	Hidroksiapatit Üretiminde Dönüşümlü Voltametri Tekniğinin Optimizasyonu	136
4.5.1.	Dönüşümlü Voltametri Tekniğinin Optimizasyonu için Hazırlanan Deneysel Tasarım.....	138
4.5.2.	Dönüşümlü Voltametri Tekniğinin Optimizasyonu için Hidroksiapatit Kaplamaların Üretilmesi.....	139
4.5.3.	Dönüşümlü Voltametri Optimizasyonu için RSM Modelinin Formülasyonu	140
4.5.4.	Dönüşümlü Voltametri Optimizasyonunda RSM Modellerinin İstatistiksel Analizi.....	141
4.5.5.	Dönüşümlü Voltametri Parametrelerinin Yüzey Grafiklerinin İncelenmesi	146
4.5.6.	Dönüşümlü Voltametri Tekniğinin Optimizasyonu ve Modelin Doğrulanması.....	152
4.5.7.	Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların OCP Analizleri.....	153
4.5.8.	Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların EIS Analizleri.....	155
4.5.9.	Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Üretilen Kaplamaların Potansiyodinamik Polarizasyon (TAFEL) Analizleri.....	159

4.5.10.	Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların SEM Analizleri	161
4.5.11.	Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların FTIR Analizleri	164
4.6.	Farklı pH, Potansiyel ve Süre Parametrelerinin Yapay Sinir Ağları (ANN) ile Modellenmesi	166
4.6.1.	ANN Modeli için Girdi ve Çıktı Verilerinin Oluşturulması	167
4.6.2.	ANN Modeli Parametreleri	167
4.6.3.	ANN Modellerine Ait Sonuçlar	169
4.6.4.	ANN Modellerinin Formülasyonu	171
4.6.5.	ANN Modeline göre Elektrolit pH Değerinin Hidroksiapatit Kaplamanın Korozyon Özelliklerine Etkisi	172
4.6.6.	ANN Modeline göre Uygulanan Potansiyel Değerinin Hidroksiapatit Kaplamanın Korozyon Özelliklerine Etkisi	174
4.6.7.	ANN Modeline göre Elektrodpozisyon Süresinin Hidroksiapatit Kaplamanın Korozyon Özelliklerine Etkisi	175
5.	SONUÇ ve ÖNERİLER	177
5.1.	Farklı pH Değerlerinde Hidroksiapatit Üretimini ve COMSOL ile Modelleme Çalışmasının Değerlendirmesi	177
5.2.	Elektrolit İçeriğinin RSM ile Optimizasyonu Çalışmasının Değerlendirilmesi	178
5.3.	Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin RSM ile Optimizasyonu Çalışmasının Değerlendirilmesi	178
5.4.	Potansiyel ve Sıcaklık Parametrelerinin RSM ile Optimizasyonu Çalışmasının Değerlendirilmesi	179
5.5.	Dönüşümlü Voltametri Parametrelerinin RSM ile Optimizasyonu Çalışmasının Değerlendirilmesi	179
5.6.	Farklı pH, Potansiyel ve Süre Parametrelerinin Yapay Sinir Ağları (ANN) ile Modellenmesi Çalışmasının Değerlendirilmesi	180
	KAYNAKLAR	182
	ÖZGEÇMİŞ	189

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1.	Kalça eklemine kullanılan implantın şematik ve röntgen görüntüsü	12
Şekil 3.2.	Kalça eklemi implantının kısımları	13
Şekil 3.3.	Diş implantlarında kullanılan metalik biyomalzeme.....	14
Şekil 3.4.	CoCrMo alaşım diz eklemi implantı	14
Şekil 3.5.	Hidroksiapatit kaplanmış kalça eklemi implantları.....	15
Şekil 3.6.	Hidroksiapatit kaplanmış çeşitli implantlar.....	16
Şekil 3.7.	İki elektrotlu elektrokimyasal depolama sistemi (Özdemir, 2013)	19
Şekil 3.8.	Üç elektrotlu elektrokaplama düzeneği (Özdemir, 2013)	19
Şekil 3.9.	Referans elektrot ve şematik gösterimi (Alanyalıoğlu, 2006).....	20
Şekil 3.10.	Elektroforez ve elektrokimyasal depolama yöntemleri (Şekil: Miyazaki ve Kawashita, 2013).....	23
Şekil 3.11.	İki elektrotlu elektrodepolama sistemi	26
Şekil 3.12.	273A model galvonostat/potansiyostat cihazı	27
Şekil 3.13.	UNT bünyesindeki ultra saf su kaynağı	28
Şekil 3.14.	Deneylerde kullanılan kimyasallar	28
Şekil 3.15.	Çeşitli deney ekipmanları: pH metre, hassas terazi ve manyetik karıştırıcı.....	29
Şekil 3.16.	CoCrMo metalik implant malzemeler	29
Şekil 3.17.	Epoksi ile kaplanarak çalışma elektrodu haline getirilen CoCrMo biyomalzemeler	30
Şekil 3.18.	Karşı elektrot olarak kullanılan platin levha ve platin tel	30
Şekil 3.19.	Deneylerde kullanılan referans elektrot.....	31
Şekil 3.20.	Elektrodepolamada kullanılan hücre	32
Şekil 3.21.	CH Instruments elektrokimyasal çalışma istasyonu.....	33
Şekil 3.22.	PARSTAT 4000 elektrokimyasal analiz cihazı.....	33
Şekil 3.23.	Tafel eğrisi ve ekstrapol yöntemi	34
Şekil 3.24.	Empedans vektörü ile Nyquist grafiği.....	36
Şekil 3.25.	Deneylerde kullanılan eşdeğer devre.....	37
Şekil 3.26.	SEM cihazının çalışma şeması (Şema: Iowa State University).....	38
Şekil 3.27.	MKU Merkezi Araştırma Lab. bünyesindeki SEM cihazı	39
Şekil 3.28.	UNT-CART bünyesindeki SEM cihazı.....	39
Şekil 3.29.	İletilen IR ışının numuneye bağlı olarak dönüşümü (Şema: Thermo Scientific)	40
Şekil 3.30.	FTIR cihazının çalışma prensibi (Şema: Thermo Scientific).....	41
Şekil 3.31.	Analizlerde kullanılan PerkinElmer Spectrum One FTIR cihazı	42
Şekil 3.32.	Merkezi kompozit dizayn noktalarının (her eksen ayrı bir deney parametresini temsil etmektedir) şematik gösterimi (Yücel, 2008)	45

Şekil 3.33.	ANN' de kullanılan yapay nöronun çalışma şeması	47
Şekil 4.1.	Farklı pH değerlerinde (4.5-5.5) üretilen kaplamaların Nyquist grafikleri	53
Şekil 4.2.	Farklı pH değerlerinde (5.7-6.3) üretilen kaplamalara ait Nyquist grafikleri	54
Şekil 4.3.	Farklı pH değerlerinde (4.5-5.5) üretilen kaplamaların Bode grafikleri	54
Şekil 4.4.	Farklı pH değerlerinde (5.7-6.3) üretilen kaplamaların Bode grafikleri	55
Şekil 4.5.	ZView modellemesinde kullanılan eşdeğer devre.....	55
Şekil 4.6.	Farklı pH değerlerinde (4.5-5.5) üretilen kaplamaların TAFEL eğrileri.....	57
Şekil 4.7.	Farklı pH değerlerinde (5.7-6.3) üretilen kaplamaların TAFEL eğrileri.....	57
Şekil 4.8.	pH=4.7 ile üretilen kaplamanın deneysel ve ZView Nyquist grafiği	60
Şekil 4.9.	pH=4.7 ile üretilen kaplamanın deneysel ve ZView Bode grafiği	61
Şekil 4.10.	pH=5.7 ile üretilen kaplamanın deneysel ve ZView Nyquist grafiği	61
Şekil 4.11.	pH=5.7 ile üretilen kaplamanın deneysel ve ZView Bode grafiği	62
Şekil 4.12.	pH=4.7 ile üretilen kaplamanın COMSOL modeli Nyquist grafiği	62
Şekil 4.13.	pH=4.7 ile üretilen kaplamanın COMSOL modeli Bode grafiği	63
Şekil 4.14.	pH=5.7 ile üretilen kaplamanın COMSOL modeli Nyquist grafiği	63
Şekil 4.15.	pH=5.7 ile üretilen kaplamanın COMSOL modeli Bode grafiği	64
Şekil 4.16.	pH=4.5 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	65
Şekil 4.17.	pH=4.7 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	66
Şekil 4.18.	pH=5.1 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	66
Şekil 4.19.	pH=5.5 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	67
Şekil 4.20.	pH=5.7 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	67
Şekil 4.21.	pH=6.3 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	68
Şekil 4.22.	pH= 4.5 ve 4.7 değerinde üretilen kaplamaların SEM görüntüleri	69
Şekil 4.23.	pH= 5.5 değerinde üretilen kaplamanın SEM görüntüleri	69
Şekil 4.24.	pH=6.3 değerinde üretilen kaplamanın SEM görüntüleri	69
Şekil 4.25.	Deneysel ve RSM modeli tarafından öngörülen faz açısı değerleri	76
Şekil 4.26.	Ca ile PO ₄ arasındaki etkileşimi gösteren yüzey grafiği	77
Şekil 4.27.	Ca ile H ₂ O ₂ arasındaki etkileşimi gösteren yüzey grafiği	78
Şekil 4.28.	PO ₄ ile H ₂ O ₂ arasındaki etkileşimi gösteren yüzey grafiği	78
Şekil 4.29.	Deney 4 için deneysel (noktalı çizgi) ve ZView modeli (düz çizgi) EIS analiz sonuçları	80
Şekil 4.30.	Deney 5 için deneysel (noktalı çizgi) ve ZView modeli (düz çizgi) EIS analiz sonuçları	81
Şekil 4.31.	Deney 7 için deneysel (noktalı çizgi) ve ZView modeli (düz çizgi) EIS analiz sonuçları	81

Şekil 4.32.	Deney 17 için deneysel (noktalı çizgi) ve ZView modeli (düz çizgi) EIS analiz sonuçları.....	82
Şekil 4.33.	Deney 18 için deneysel (noktalı çizgi) ve ZView modeli (düz çizgi) EIS analiz sonuçları.....	82
Şekil 4.34.	Deney 21 için (Optimize şartlarda üretilen numune) deneysel (noktalı çizgi) ve ZView modeli (düz çizgi) EIS analiz sonuçları.....	83
Şekil 4.35.	Deney 5, 7, 8 ve optimize şartlarda üretilen numune (21) için Tafel eğrileri.....	85
Şekil 4.36.	Deney 17 ve 18 için Tafel eğrileri.....	85
Şekil 4.37.	Deney 7 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	86
Şekil 4.38.	Deney 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	86
Şekil 4.39.	Optimize şartlarda üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri	87
Şekil 4.40.	E_{corr} için Deneysel (kareler) ve RSM model (doğru) değerleri	93
Şekil 4.41.	Potansiyel ve pH parametreleri arasındaki etkileşimi gösteren yüzey grafiği.....	96
Şekil 4.42.	Süre ve pH parametreleri arasındaki etkileşimi gösteren yüzey grafiği	96
Şekil 4.43.	Potansiyel ve pH parametreleri arasındaki etkileşimi gösteren yüzey grafiği.....	97
Şekil 4.44.	Deneyler 1, 4 ve 5 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre	99
Şekil 4.45.	Deneyler 1, 4 ve 5 ile üretilen kaplamaların Bode grafikleri	100
Şekil 4.46.	Deneyler 7, 11 ve 14 ile üretilen kaplamaların Nyquist grafikleri	100
Şekil 4.47.	Deney 17 ile üretilen kaplamanın deneysel ve ZView Nyquist grafiği	101
Şekil 4.48.	Deney 18 ile üretilen kaplamanın deneysel ve ZView Nyquist grafiği	101
Şekil 4.49.	Deneyler 18, 19 ve 20 ile üretilen kaplamaların Bode grafikleri	102
Şekil 4.50.	Deneyler 1, 3, 4 ve 5 ile üretilen kaplamaların Tafel eğrileri.....	104
Şekil 4.51.	Deneyler 7, 11 ve 14 ile üretilen kaplamaların Tafel eğrileri.....	105
Şekil 4.52.	Deneyler 16-20 ile üretilen kaplamaların Tafel eğrileri.....	105
Şekil 4.53.	Deney 1 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	106
Şekil 4.54.	Deney 2 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	106
Şekil 4.55.	Deney 3 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	107
Şekil 4.56.	Deney 4 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	107
Şekil 4.57.	Deney 5 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	108
Şekil 4.58.	Deney 6 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	108
Şekil 4.59.	Deney 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	109
Şekil 4.60.	Deney 15 ve 20 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların SEM görüntüleri	109
Şekil 4.61.	Deney 4 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	111

Şekil 4.62.	Deney 5 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	111
Şekil 4.63.	Deney 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	112
Şekil 4.64.	Deney 15 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	112
Şekil 4.65.	Deney 20 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	113
Şekil 4.66.	E_{corr} için deneysel (kare) ve RSM modeli (doğru) değerleri	118
Şekil 4.67.	E_{corr} için sıcaklık-potansiyel etkileşim grafiği.....	121
Şekil 4.68.	Empedans için sıcaklık-potansiyel etkileşim grafiği.....	121
Şekil 4.69.	R_p için sıcaklık-potansiyel etkileşim grafiği.....	122
Şekil 4.70.	Deneyler 1, 3, 5, 10 ve 13 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Nyquist grafikleri.....	124
Şekil 4.71.	Deneyler 2, 4, 7 ve 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Nyquist grafikleri.....	125
Şekil 4.72.	Deneyler 1, 3, 5, 10 ve 13 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Bode grafikleri.....	126
Şekil 4.73.	Deneyler 2, 4, 7 ve 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Bode grafikleri	126
Şekil 4.74.	Deneyler 2, 3, 4, 6 ve 7 ile üretilen kaplamaların Tafel eğrileri.....	129
Şekil 4.75.	Deneyler 2, 3, 4, 6 ve 7 ile üretilen kaplamaların Tafel eğrileri.....	129
Şekil 4.76.	Deney 3 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	130
Şekil 4.77.	Deney 5 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	131
Şekil 4.78.	Deney 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	131
Şekil 4.79.	Deney 9 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri.....	132
Şekil 4.80.	Optimize parametrelerde üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri	132
Şekil 4.81.	Deney 3 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	133
Şekil 4.82.	Deney 5 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	134
Şekil 4.83.	Deney 6 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	134
Şekil 4.84.	Deney 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	135
Şekil 4.85.	Deney 9 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	135
Şekil 4.86.	Optimize parametrelerde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	136
Şekil 4.87.	Dönüşümlü voltametri yönteminde uygulanan bir potansiyelin zamana bağlı değişimi	137
Şekil 4.88.	E_{corr} modeli için deneysel (kareler) ve RSM model (doğru) değerleri.....	143
Şekil 4.89.	OCP modeli için deneysel (kareler) ve RSM model (doğru) değerleri.....	143
Şekil 4.90.	Empedans modeli için deneysel (kareler) ve RSM model (doğru) değerleri.....	144
Şekil 4.91.	E_{corr} modeli için E_1 - E_2 etkileşim grafiği	147
Şekil 4.92.	E_{corr} modeli için E_1 -tarama hızı etkileşim grafiği.....	148

Şekil 4.93.	E_{corr} modeli için E_2 -tarama hızı etkileşim grafiği	148
Şekil 4.94.	OCP modeli için E_1 - E_2 etkileşim grafiği	149
Şekil 4.95.	OCP modeli için E_1 -tarama hızı etkileşim grafiği	150
Şekil 4.96.	OCP modeli için E_2 -tarama hızı etkileşim grafiği	150
Şekil 4.97.	Empedans modeli için E_1 - E_2 etkileşim grafiği	151
Şekil 4.98.	Empedans modeli için E_1 -tarama hızı etkileşim grafiği	152
Şekil 4.99.	Empedans modeli için E_2 -tarama hızı etkileşim grafiği	152
Şekil 4.100.	Deneyler 1, 3, 8, 9 ve 12 ile üretilen kaplamaların OCP grafikleri	154
Şekil 4.101.	Deneyler 2, 7 ve 9 ile üretilen kaplamaların Nyquist grafikleri	156
Şekil 4.102.	Deneyler 1, 6 ve 10 ile üretilen kaplamaların Nyquist grafikleri	156
Şekil 4.103.	Deneyler 11-14 ile üretilen kaplamaların Nyquist grafikleri	157
Şekil 4.104.	Deneyler 1, 2, 7 ve 9 ile üretilen kaplamaların Bode grafikleri	157
Şekil 4.105.	Deneyler 11-14 ile üretilen kaplamaların Bode grafikleri	158
Şekil 4.106.	Deneyler 2, 4, 10 ve 12 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Tafel eğrileri	160
Şekil 4.107.	Deneyler 3, 9 ve 15 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Tafel eğrileri	161
Şekil 4.108.	Deney 3 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri	161
Şekil 4.109.	Deney 6 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri	162
Şekil 4.110.	Deney 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri	162
Şekil 4.111.	Deney 12 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri	163
Şekil 4.112.	Optimize şartlarda üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri	163
Şekil 4.113.	Deney 1 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	164
Şekil 4.114.	Deney 6 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	165
Şekil 4.115.	Deney 10 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	165
Şekil 4.116.	Deney 15 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	166
Şekil 4.117.	Optimize şartlarda üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği	166
Şekil 4.118.	ANN yazılımında kullanılan modelin şematik gösterimi	168
Şekil 4.119.	Deneysel ve ANN modeline göre E_{corr} değerleri	171
Şekil 4.120.	ANN modeline göre pH değeri ve E_{corr} arasındaki ilişki	173
Şekil 4.121.	ANN modeline göre potansiyel değeri ve E_{corr} arasındaki ilişki	174
Şekil 4.122.	ANN modeline göre depozisyon süresi ve E_{corr} arasındaki ilişki	176

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.	CoCrMo alaşımların element oranları (%) (Dentaurum, Germany)	50
Çizelge 4.2.	Farklı pH değerlerindeki kaplama deneylerine ait parametreler	51
Çizelge 4.3.	Sentetik vücut sıvısı (SBF) içeriği.....	52
Çizelge 4.4.	ZView eşdeğer devre değerleri.....	56
Çizelge 4.5.	COMSOL modeli için girdi değerleri.....	60
Çizelge 4.6.	Deneyssel ve COMSOL model verilerinin karşılaştırılması.....	64
Çizelge 4.7.	Elektrolit optimizasyonu için bağımsız değişkenler.....	70
Çizelge 4.8.	Elektrolit optimizasyonu için uygulanan deneyssel dizayn	71
Çizelge 4.9.	Elektrolit optimizasyonunda için deney parametreleri.....	72
Çizelge 4.10.	Deneyssel veriler ve RSM model sonuçları.....	74
Çizelge 4.11.	ANOVA analiz sonuçları	75
Çizelge 4.12.	ZView devre hesaplamaları.....	84
Çizelge 4.13.	Bağımsız değişkenler ve 5 seviyeli CCD için sınır değerleri.....	88
Çizelge 4.14.	20 deneyli deneyssel dizayn ve uygulama değerleri.....	89
Çizelge 4.15.	Elektrodepozisyon Deney Parametreleri	90
Çizelge 4.16.	Deneyssel değerler ve RSM model sonuçları	92
Çizelge 4.17.	ANOVA analiz sonuçları	94
Çizelge 4.18.	SBF İçeriği.....	98
Çizelge 4.19.	ZView eşdeğer devre verileri	103
Çizelge 4.20.	EDS analiz sonuçları	110
Çizelge 4.21.	2 faktörlü 5 seviyeli CCD için sınır değerleri	114
Çizelge 4.22.	13 deneyli deneyssel tasarım ve uygulama değerleri.....	115
Çizelge 4.23.	Elektrodepozisyon Deney Parametreleri	116
Çizelge 4.24.	Deneyssel değerler ve RSM modeli sonuçları	118
Çizelge 4.25.	ANOVA analiz sonuçları	119
Çizelge 4.26.	ZView eşdeğer devre değerleri.....	128
Çizelge 4.27.	3 faktörlü 5 seviyeli CCD için sınır değerleri	138
Çizelge 4.28.	CCD ile hazırlanan 15 deneyli deneyssel tasarım.....	139
Çizelge 4.29.	Dönüşümlü voltametri yönteminde uygulanan deney parametreleri.....	140
Çizelge 4.30.	3 farklı çıktı değerine göre çözümlenen RSM model denklemleri.....	141
Çizelge 4.31.	Dönüşümlü voltametri optimizasyonunda deneyssel ve RSM model verileri.....	142
Çizelge 4.32.	E_{corr} modeli için ANOVA analiz sonuçları.....	145
Çizelge 4.33.	OCP modeli için ANOVA analiz sonuçları.....	145
Çizelge 4.34.	Empedans modeli için ANOVA analiz sonuçları.....	146
Çizelge 4.35.	E_{corr} , OCP ve empedans modeli için optimize edilmiş parametreler.....	153
Çizelge 4.36.	ZView eşdeğer devre parametreleri.....	159
Çizelge 4.37.	ANN modelinde kullanılan deneyssel girdi ve çıktı verileri.....	167

Çizelge 4.38. ANN model parametreleri	169
Çizelge 4.39. Eğitim ve test paketleri için ANN modellerinin istatistiksel sonuçları	170



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

°C	Celsius derece (santigrat)
A	Akım birimi, Amper
AgCl	Gümüş klorür
Ca	Kalsiyum
E _{corr}	Korozyon potansiyel
E	Elektriksel Potansiyel
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
I	Elektrik akımı
i _{corr}	Korozyon akımı
J	Akım yoğunluğu
M	Molarite
NaOH	Sodyum hidroksit
PO ₄	Fosfat
pH	Asitlik-Bazlık değeri
R _s	Çözelti direnci
R _{ct}	Yük transfer direnci
R _p	Polarizasyon direnci
t	Süre
T	Sıcaklık
V	Potansiyel
Ω	Ohm

KISALTMALAR

AI	Yapay zeka
CoCrMo	Kobalt-krom-Molibden alaşım
EDS	X-ışını spektroskopisi
EIS	Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
FTIR	Fourier Transfrom İnfrared Spektroskopisi
KYÜ	Kilis 7 Aralık Üniversitesi
MKU	Mustafa Kemal Üniversitesi
ANN	Yapay Sinir Ağları
RSM	Yanıt Yüzey Analizi
SBF	Sentetik vücut sıvısı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UNT	North Texas Üniversitesi

1. GİRİŞ

Doğası gereği sert ve aşınmaya dayanıklı yapısından dolayı metalik biyomalzemeler diz, kalça gibi yük taşıyan eklem parçalarında ve diş implantlarında başarıyla uygulanmaktadır (Park ve Kim, 2003). Ancak vücut içerisinde farklı pH, sıcaklık, gerilim gibi oldukça değişken şartlara maruz kalan metalik biyomalzemelerin düşük biyouyumluluğu bu malzemelerin en zayıf noktasıdır (Park ve Kim, 2003). Yetersiz biyouyumluluk kemik-implant kaynaşmasının istenen ölçüde gerçekleşmesini engellemektedir. Bu durum ise metalik biyomalzemelerin doku ile bütünleşmesini ve vücut tarafından kabul edilmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca vücut sıvılarının yıpratıcı etkisine maruz kalan metalik biyomalzemelerden toksik metal iyonu salınımının implant etrafındaki canlı doku hücrelerini tahrip ederek bireyde ölümcül sonuçlara yol açabilmektedir (Long, 2008). Bu nedenle metalik biyomalzemeler üzerine yapılan çalışmalar çoğunlukla bu malzemelerin biyouyumluluğunun geliştirilmesine yoğunlaşmaktadır.

Bu tez çalışmasında metalik biyomalzemelerden son yıllarda kullanımı oldukça yaygınlaşmış olan CoCrMo alaşım biyomalzemeler seçilmiştir. Bu biyomalzemeler biyouyumluluk özelliklerinin artırılması için elektrokaplama metodu ile hidroksiapatit kaplanacaktır. Bir tür kalsiyum fosfat (CaP) molekülü olan hidroksiapatit' in metalik biyomalzeme yüzeyine kaplanması ile ilgili son yıllarda birçok çalışma yapılmaktadır.

Metalik biyomalzemeler içerisinde CoCrMo alaşımının seçilmiş olmasının nedeni, hidroksiapatit kaplama çalışmalarının titanyum, paslanmaz çelik ve magnezyum alaşımları gibi metalik alaşımlar üzerine yoğunlaşmış olması bunun yanı sıra CoCrMo ile ilgili çok az çalışma bulunmasıdır (Fujino ve ark., 2005). Son yıllarda medikal sektörde metalik implant kullanımında paslanmaz çelik kullanımı azalmakta ve CoCrMo ve titanyum kullanımı artmaktadır (Grandfield ve ark., 2011). Ayrıca titanyumdan daha yüksek olan sertlik ve dayanım özellikleri ile vücudun yük taşıyan bölgelerinde CoCrMo alternatifi olmayan bir biyomalzeme olarak son yıllarda öne çıkmaktadır (Long, 2008). Bu nedenle CoCrMo ile ilgili yapılacak çalışmaların metalik biyomalzemeler alanında etkili bir katkı yapacağı açıktır. Elektrokaplama ile gerçekleştirilen önceki hidroksiapatit kaplama çalışmalarında kaplamanın yapısal özelliklerinin yeterince incelenmediği, daha iyi bir biyolojik performans için üretim

sürecinde çeşitli iyileştirmelerin yapılması gerektiği ortaya konulmuştur (Wang ve ark., 2011). Hidroksiapatit kaplama ile ilgili yapılan çalışmalar kaplama özelliklerinin üretim parametrelerine güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermektedir (Gopi ve ark., 2012; Djosic ve ark., 2012). Dolayısıyla hidroksiapatit kaplanması için seçilen üretim yönteminin farklı üretim parametrelerinin ayrı ayrı ve birlikte kullanımına izin vermesi istenen özellikle kaplamaların yapılabilmesi için önemli bir avantajdır. Bu nedenle bu tez çalışmasında metalik biyomalzemelerden CoCrMo seçilmiş, hidroksiapatit kaplama yöntemi olarak elektrokimyasal depolama yöntemi uygulanmıştır.

Elektrokimyasal depolama veya kısaca elektrodepolama yöntemi fiziksel yöntemlerle üretim metotlarına karşı kullanışlı bir alternatif olmuştur (Lopez-Heredia ve ark, 2007). Bu yöntem, diğerlerine nazaran ucuz, istenilen kalınlıkta malzeme üretimine izin veren (birkaç nanometreden milimetreye kadar), çevre dostu ve yüksek maliyetli vakum sistemlerine ihtiyaç duymayan pratik bir yöntemdir. Nispeten ucuzluğu, kaplama kompozisyonunun depozisyon koşullarına bağlı olarak kontrol altında tutulabilmesi, alaşım tabakalarının oluşturulabilmesi ve metalürjik yöntemlerle elde edilen alaşımlardan farklı özellikler gösterebilmesi elektrokimyasal depolamanın avantajlarından bazılarıdır.

Bu tez çalışmasının amacı elektrokaplama yöntemiyle elektrolit sıcaklığı, elektrolit pH'ı, elektrolit iyon derişimleri, uygulanan potansiyel, kaplama süresi ve katkı maddesi miktarı gibi kaplama özelliklerini etkileyen birçok üretim parametresinin araştırılmasıdır. Böylece deneysel süreçte uygulanan parametrelerin CoCrMo alaşım biyomalzemeler üzerine kaplanan hidroksiapatit' in özelliklerine etkisi ortaya konulacaktır. Modelleme ve yapay zeka uygulamalarının desteğiyle hangi üretim parametresinin hidroksiapatit kaplamanın hangi özelliği üzerinde etkisinin olduğu, bu etkinin derecesi ve istenen özelliklere sahip bir kaplama üretimi için hangi parametrelerin kullanılması gerektiği gibi önemli verilere ulaşılması amaçlanmaktadır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Son yıllarda elektrodopolama yöntemi kullanılarak metalik biyomalzemelerin hidroksiapatit ile kaplanması üzerine birçok yapılmış çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar özellikle medikal titanyum (Ti6Al4V) ve medikal çelik (316L) üzerine yoğunlaşmıştır. Bunun yanı sıra aday bir biyomalzeme olan magnezyum ve az da olsa CoCrMo üzerine yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda farklı akım yoğunluğu, potansiyel, sıcaklık, elektrolit pH değeri, depozisyon süresi, katkı maddeleri vb. gibi birçok farklı elektrodopolama parametresinin hidroksiapatit kaplama özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca modelleme ve yapay zeka uygulamaları kullanılarak çeşitli fiziksel ve kimyasal problemlerin çözülmesi üzerine de son yıllarda yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır.

Manso ve ark. (2000), elektrodpozisyon yöntemi ile hidroksiapatit üretimini incelemişlerdir. Artan pH değerlerinin hidroksiapatit çekirdeklenme sürecini tetiklendiğini tespit etmişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları metot ile basit ve direk hidroksiapatit depozisyonunun sağlanabildiğini görmüşlerdir.

Kuo ve Yen (2002), hidroksiapatit kaplamada elektrodpozisyon yönteminin genellikle yüksek sıcaklıklarda uygulandığını belirtip oda sıcaklığında düzgün yapılı hidroksiapatit kaplama üzerine çalışma yapmışlardır. Yaptıkları analizlerin sonucunda oda sıcaklığında ürettikleri hidroksiapatit kaplamanın yüksek sıcaklıklarda üretilenlere göre daha güçlü tutunmaya sahip olduğunu görmüşlerdir.

Zhang ve ark. (2005), hidroksiapatit kaplamada biyomimetik depozisyon ve elektrokimyasal depozisyon tekniğini karşılaştırmışlardır. Biyomimetik kaplamanın daha kalın ve düzgün olduğunu, bunun yanında elektrokimyasal depolanmanın titanyum yüzeyindeki farklı şartlardan etkilenmediği ve daha hızlı kaplamaya olanak verdiğini tespit etmişlerdir.

Kar ve ark. (2006), titanyum alaşımı biyomalzemelerin hidroksiapatit kaplanması üzerine bir çalışma yapmışlardır. Anodizasyon işlemi ile yüzeyi nano-tüp yapılı hale getirilen titanyumunu elektrodpozisyon yöntemi kullanarak hidroksiapatit ile kaplamışlardır. Nano-tüplerin içerisinde hidroksiapatit ile doldurulması ile dikey depolanmış ve daha güçlü bağlanmış hidroksiapatit kaplama elde etmişlerdir.

Lopez ve ark. (2007), titanyum alaşım diskler üzerine kalsiyum fosfat

kaplamışlardır. Bu kalsiyum fosfat kaplamaların kemik-doku uyumunu ve titanyum etrafındaki iyileşmeyi arttıracak beklenmiştir. 10-120 dakika arasında farklı üretim süreleri, 25-80 °C arasında farklı çözelti sıcaklıkları ve 8-120 mA/cm² arasında farklı akım yoğunluklarının kaplamaya olan etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada elektrokaplama metodunun titanyumun kalsiyum fosfat ile kaplanmasında etkili bir yöntem olduğu gösterilmiştir.

Shih ve ark. (2007), Ti-6Al-4V biyomalzeme üzerine hidroksiapatit elektrodpozisyonunda farklı sürelerin faz geçişlerine olan etkisini incelemişlerdir. Hidroksiapatit kristallerinin 30 dakikalık süre sonunda oluşmaya başladığını ve artan süre ile kristallenmenin arttığını gözlemişlerdir.

Chen ve ark. (2007), titanyum üzerine H₂O₂ katkılı elektrolit kullanarak puls akım ile hidroksiapatit elektrodpozisyonu gerçekleştirmişlerdir. Puls akım kullanımındaki durulma zamanının hidroksiapatit kristal büyümesine olumlu etki yaptığını belirtmişlerdir. H₂O₂ katkısının H₂ gazının olumsuz etkisini azaltabildiğini ve kaplama kalitesini arttırdığını gözlemişlerdir.

Song ve ark. (2008), zayıf korozyon direncine sahip magnezyum alaşımların elektrokimyasal depolama yöntemiyle hidroksiapatit ile kaplayarak korozyon direncini arttırmışlardır. Hidroksiapatit kaplanmış magnezyum alaşımlar sentetik vücut sıvısı içerisinde daha iyi bir biyouyumluluk özelliği sergilemiştir.

Narayanan ve ark. (2008), titanyum üzerine nano-kristal yapıli hidroksiapatit kaplama çalışması yapmışlardır. Ultrasonik yaşlandırmaya maruz bırakılan elektrolit ile daha güçlü tutunmaya sahip nano-kristal yapıli hidroksiapatit üretimini gerçekleştirmişlerdir.

Abdel-Aal ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada farklı akım yoğunluklarında üretilen hidroksiapatit kapli titanyumun yapısal ve kimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Kaplama yaparken üretim parametrelerinden süre, sıcaklık ve pH gibi parametreleri sabit tutup sadece akım yoğunluğunu değiştirmişlerdir. Çözeltide katkı maddesinin kullanılmadığı çalışmada, 1 V' dan daha düşük potansiyel değerlerinin uygulandığı belirtilmiştir.

Huang ve ark. (2008), titanyum implant üzerine elektrokaplama ile hidroksiapatit kaplamışlardır. Daha önce birçok araştırmacının hidroksiapatit kaplama yaptığı ancak

doku ile implant yüzeyinin etkileşimleri üzerine fazla çalışma yapılmadığı ve klinik etkilerin halen tam olarak anlaşılmadığına değinilmiştir. Daha derin bir analiz için elektrodopolama ile hidrotermal ve sinterleme süreçleri kullanılmıştır. Kaplama sırasında farklı üretim parametreleri denenmemiş ve sabit potansiyelde üretim yapmışlardır. Yapılan kaplamanın sertlik, por büyüklüğü, yüzey morfolojisini incelenmişlerdir. Üretilen malzemeler domuzlara yerleştirilerek analiz edilmiştir. Araştırmanın sonunda ideal kalınlık 50 µm olarak tespit edilmiştir. Kaplamanın daha ince veya kalın olmasının olumsuz yanları bildirilmiştir. Sonuç olarak hidroksiapatit kaplanmış titanyumun oldukça iyi biyouyumluluk sergilediği açıklanmıştır.

Yuan ve Golden, (2009), paslanmaz çelik üzerine elektrokaplama ile yapılan hidroksiapatit kaplamasının çeşitli üretim parametrelerine bağlılığını incelemişlerdir. Üretim sürecinde 20-65 °C aralığında farklı sıcaklıklar uygulayıp, 0-2 saat aralığında farklı sinterleme süreleri gibi farklı koşulları incelemişlerdir. Ayrıca tek ve çift kaplama yaparak elde edilen analiz sonuçlarını karşılaştırmışlardır.

Blackwood ve Seah (2009), titanyum alaşımlarının biyolojik performansını iyileştirmek için hidroksiapatit kaplama yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada elektrodpozisyonunu takip eden NaOH uygulaması, 600 °C sıcaklıkta tavlama ve H₂O₂ ekleme işleminden sonra hidroksiapatit kaplamanın tutunma özelliğinde ve kristal yapısında önemli oranda iyileşmeler olduğunu görmüşlerdir.

Rakngarm ve Mutoh (2009), saf titanyum ve biyomedikal titanyum (Ti6Al4V) üzerine farklı elektrolitler kullanarak elektrodpozisyon yöntemi ile CaP kaplama gerçekleştirmişlerdir. 3 mA/cm²' den düşük akım yoğunluğunu ve 45 dakika depolama süresi ile başarılı bir şekilde hidroksiapatit kaplamanın üretildiğini görmüşlerdir.

Wang ve ark. (2009), elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile florür katkılı hidroksiapatit üretimi gerçekleştirmişlerdir. Titanyum üzerine yapılan hidroksiapatit kaplamalarda farklı miktarlarda florür katkısı kullanmışlardır. Florür katkılı hidroksiapatitin normal hidroksiapatit kaplamaya göre daha yüksek bağlanma kapasitesi sergilediği ve daha düşük çözünme hızına sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Karahan ve Bakkaloğlu (2009), CuCoNi alaşım filmleri üzerine sezgisel yöntemler kullanarak alaşımın manyeto direnci ve elektriksel özdirenci üzerine yeni bir formülasyon oluşturmuş ve %99.9 doğruluk ile geliştirdikleri formülün çalıştığını test etmişlerdir.

Kutlu ve arkadaşları (2009), beyin dalgaları (elektroenseleogram) verilerinden epileptik dürtüleri tanımlayan ANN tabanlı bir sistem geliştirmişlerdir. Farklı MLP ağıların farklı gizli nöron sayıları kullanılarak incelendiğı çalışmada geliştirilen sistemlerin yüksek sınıflandırma yeteneğı sergilediğı ve klinik uygulamalarda hastalık tespitinde kullanılabileceğini göstermişlerdir.

Ko ve arkadaşları (2009), ZnO ince filmin büyütülme oranını ANN ve Genetik Algoritma programları kullanılarak belirlemeye çalışılmış, ANN modelinin Genetik Algoritma modeline göre sonuçları daha iyi öngördüğü ve istenen sonuca çok yakın değerler üretildiğini görmüşlerdir.

Kanca ve Eskil (2009), sezgisel yöntemlerin istatistiksel sonuçları üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yaptıkları çalışmanın sonunda ANN ve GEP modellemeleri ile üretilen formüllerin deneysel sonuçları %99.9 doğruluk ile tahmin edebildiğini görmüşlerdir. Elde ettikleri bu sonuç, bu yapay zeka uygulamalarının kullanarak yeni formülasyonlar geliştiren diğer araştırmacıların sonuçları ile uyum içerisindedir.

Karahan ve  zdemir (2010), ZnFe alaşımlarının deneysel üretim şartlarının elektrik özdirenç üzerine etkisini ANN ve Genetik Programlama kullanarak incelemişlerdir. Geliştirdikleri  zdiren  formülünün %99.9 doğrulukla çalıştığını test etmişlerdir.

Santos ve ark. (2010), titanyum üzerindeki hidroksiapatit kaplamanın gerçekleştirme sürecini incelemeyi amaçlamışlardır. Bu nedenle 15 dakikadan 120 dakikaya kadar değişen üretim sürelerinde analizler yaparak hidroksiapatit kristallerinin oluşumu ve büyümesini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada süre haricindeki üretim parametrelerini sabit tutmuşlardır.

Lin ve Wang (2010), CoNiCrMo  zerine elektrokaplama ile hidroksiapatit depolamışlardır. Çalışmada CoNiCrMo alaşımının elektrokaplama ile hidroksiapatit kaplaması üzerine fazla bir çalışma olmadığına değinip, amaç olarak CoNiCrMo alaşıma elektrokaplama ile hidroksiapatit kaplamanın yapılabirliğini göstermek ve üretim sürecindeki değişen pH değerinin kaplamanın yapısına etkisini araştırma olduğunu belirtmişlerdir. Üretim sürecinde -1.4 V ile -2.2 V arasında farklı potansiyel değerleri uygulamışlardır. Yapılan analizler sonucunda voltaj değerlerinin ve üretim sürecindeki pH değişiminin üretilen hidroksiapatit kaplamanın kristal yapısına etkisini incelemişlerdir. Analizler sonucunda pH değişiminin hidroksiapatit kaplamanın

özelliklerini modifiye etmede daha etkin olduğu ortaya konulmuştur.

Tian ve ark. (2010), titanyumun hidroksiapatit ile kaplanmasında sabit bir manyetik alan uygulanmasının etkisini araştırmışlardır. Üretim sürecinde farklı manyetik alan şiddetleri ve farklı akım yoğunluklarını denemişlerdir. Yapılan analizler sonucunda güçlü bir dış manyetik alanın hidroksiapatit kaplamanın kristal yapısında etkili olduğunu görmüşlerdir.

Rashidi ve arkadaşları (2011), nanokristal yapılu nikel kaplamanın yapı doku katsayısını tahmin etmede ANN metodunu kullanarak başarılı olmuşlar ve nikel kaplamaların doku katsayısını kısa sürede belirleyerek zamandan tasarruf sağlamışlardır.

Lin ve Wang (2011), implant yüzeyine hidroksiapatit elektrodpozisyonunda yeni bir yöntem geliştirdiklerini açıklamışlardır. Numunelere önce -1.8 V potansiyel ile elektrodpozisyon uyguladıktan sonra 30 dakika boyunca 1 M NaOH çözeltisinde bekletme yapmışlardır. Elde edilen kaplamaların klasik yöntemle üretilenlere göre implant yüzeyine daha sıkı bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Wang ve Luo (2011), CoCrMo implant üzerini elektrokaplama ile hidroksiapatit kaplamışlardır. Çalışmanın başlıca amacı olarak kemikle uyumu zayıf olan CoCrMo alaşımın bu özelliğini iyileştirmek olarak belirtmişlerdir. Ayrıca daha önce hidroksiapatit kaplanması ile ilgili çalışmaların titanyuma yoğunlaştığı, CoCrMo alaşımlar üzerine yetersiz çalışma olduğunu belirtmişlerdir. Daha iyi bir kaplama yapabilmek için CoCrMo alaşımın kaplama öncesinde ön-işleme tabi tutmanın olumlu etkisi olacağından bahsedilmiştir. Üretim aşaması önce kısa bir süre elektrokaplama ile hidroksiapatit kaplanan yüzeyin sonrasında başka bir hidroksiapatit çözeltisinde bekletme şeklinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda yabancı katkı kullanmadan ve yüksek sıcaklık gerektirmeyen bir kaplama süreci gerçekleştirilmiştir. Ayrıca tüm yüzeyin hidroksiapatit kaplanması sağlanmıştır.

Meng ve ark. (2011), magnezyumun elektrodpozisyon yöntemi ile hidroksiapatit kaplanması üzerine çalışma yapmışlardır. Sabit akım ve puls akım yöntemlerinin etkisini inceleyerek puls akımın daha başarılı sonuç verdiği ortaya koymuşlardır. Florür katkılı hidroksiapatit kaplamanın magnezyumun korozyon direncinin arttırılmasına etkili olduğunu görmüşlerdir.

Qui ve ark. (2011), nikel-titanyum (NiTi) alaşımlara elektrodpozisyon yöntemi ile hidroksiapatit kaplama gerçekleştirmişlerdir. Hidroksiapatit kaplamanın alaşımlardaki zararlı Ni salınımının azaltarak alaşımların biyomalzeme olarak kullanılabilecek duruma getirmeyi amaçlamışlardır. Araştırmanın sonucunda hidroksiapatit kaplı NiTi alaşımın sentetik vücut sıvısı içerisinde korozyon direncinin 50 kat arttığı görülmüştür.

Guan ve ark. (2012), MgZnCaZr alaşımlarının biyolojik özellikleri üzerine bir çalışma yapmışlardır. Elde edilen alaşımları ısıl ön işlemlerle elektrodpozisyon yöntemiyle hidroksiapatit ile kaplandığında biyolojik performansında önemli oranda iyileşmeler olduğunu tespit etmişlerdir.

Isa ve ark. (2012), elektrodpozisyon tekniği ile titanyum biyomalzemelerin hidroksiapatit kaplanması üzerine çalışma yapmışlardır. Sentetik vücut sıvısı içerisinde birkaç gün bekletme ile hidroksiapatit kaplamanın yüzey morfolojisinin dikkate değer bir şekilde etkilendiğini görmüşlerdir. SBF içerisinde bekletme ile yeni apatit kristallerinin oluştuğunu belirtmişlerdir.

Djosic ve ark. (2012), titanyum alaşımlar üzerine elektrodpozisyon yöntemi ile hidroksiapatit kaplama üzerine çalışmalar yapmışlardır. Galvonostatik üretimde farklı akım değerlerinin ve üretim sürelerinin etkisini incelemişlerdir. 9 mA/cm^2 akım yoğunluğunda üretilen kaplamaların en iyi kristal yapısına sahip olduğunu belirlemişlerdir.

Jamesh ve ark. (2012), önemli bir biyomalzeme adayı olan magnezyum alaşımlarının elektrodpozisyon yöntemiyle hidroksiapatit kaplanması çalışması yapmışlardır. Hidroksiapatit kaplanan magnezyum yüzeyinin biyo-çözünürlüğünün önemli ölçüde azalarak daha yüksek korozyon direncine sahip olduğunu anlaşılmıştır.

Gopi ve ark. (2012), 316L paslanmaz çelik ameliyat bıçağının üzerini elektrokaplama yöntemi ile hidroksiapatit kaplamışlardır. Kaplama yaparken doğru akım ve puls akım kullanıp her iki metodu karşılaştırmışlardır. Kaplama sırasında H_2 gazı çıkışının düzgün kaplamaya olumsuz etkisini önlemek için çözeltiye H_2O_2 eklemişlerdir. İdeal üretim ortamının elde edilmesi adına $0.5\text{-}3 \text{ mA/cm}^2$ aralığında farklı akım yoğunlukları ve farklı H_2O_2 oranları denemişlerdir. Çalışmanın sonunda en ideal H_2O_2 eklentisinin miktarını 2000 ppm olarak bulmuşlardır. Ayrıca puls akım metodu ile daha iyi kaplama elde edildiğini ortaya koymuşlardır.

Bir ve ark. (2012), 316L paslanmaz çelik üzerine florür katkılı hidroksiapatit kaplamışlardır. Ayrıca kaplamaya anti bakteriyel iyonlardan olan Zn^{2+} , Cu^{2+} ve Ag^+ eklemişlerdir. Üretim aşamasında 20-60 °C aralığında farklı sıcaklıklar denemişlerdir. Çalışma sonucunda iyon eklentili florürlü hidroksiapatit kaplama için elektrokaplama metodunun başarılı bir şekilde uygulanabildiği gösterilmiştir. Yapılan analizler iyon eklentilerinin kaplamanın yüzey yapısını ve malzemenin biyolojik ortamdaki davranışını geliştirdiğini göstermiştir.

Drevet ve ark. (2012), biyomedikal titanyum alaşımı olan Ti6Al4V üzerine elektrokaplama ile kalsiyum fosfat kaplamışlardır. Üretim sürecinde puls akımı yöntemini farklı puls çevrimleri kullanmışlardır. Kaplama sırasındaki H_2 gazı çıkışının düzgün kaplamaya olumsuz etkisini önlemek için H_2O_2 eklentisinin etkisini incelemişlerdir. Kaplamanın korozyon davranışını incelemek için kalsiyum fosfat kaplanmış olan Ti6Al4V ile kaplanmamış Ti6Al4V karşılaştırmışlardır. Üretilen farklı numuneleri 3 farklı sıvıda korozyon testine tabi tutmuşlardır. Yapılan karşılaştırmanın sonucunda kalsiyum fosfat kaplamanın koruyucu bir katman olarak davrandığını görmüşlerdir.

Thanh ve ark. (2013), 316L paslanmaz çelik üzerine elektrokaplama ile hidroksiapatit kaplama üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, H_2O_2 eklentisi miktarı gibi parametrelerin kaplamanın kompozisyonuna, morfolojisine ve yapısına olan etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucunda 316L üzerine hidroksiapatit kaplamanın basit elektrokaplama ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilebileceği gösterilmiştir.

Drevet ve ark. (2013), biyomedikal titanyum alaşımı olan Ti6Al4V üzerine elektrokaplama ile kalsiyum fosfat kaplanması işlemine amino asit etkisini incelemişlerdir. Bu çalışmada biyolojik amino asit eklenmiş ortamda hidroksiapatit kristallerinin oluşumunun daha iyi olacağı düşünülmüştür. Ayrıca kaplama sırasındaki H_2 gazı çıkışının düzgün kaplamaya olumsuz etkisini önlemek için çözeltiye H_2O_2 eklemişlerdir. Üretim aşamasında sıcaklık ve akım yoğunluğu gibi üretim parametrelerini sabit tutmuşlardır. Puls akımın kullanıldığı bu çalışmada amino asit eklentisinin üretilen hidroksiapatit kaplamanın yapısını etkilediği görülmüştür.

Huang ve ark. (2013), yaptıkları çalışmada titanyum üzerine florür katkılı Hidroksiapatit/ ZrO_2 kaplama yapmışlardır. Bu çalışmada hidroksiapatit kaplamanın

düşük tutunma gücü ve hızlı çözünme gibi zayıf yönlerini florür katkısı ve ZrO_2 ile çift katman üreterek aşılabileceğinden bahsedilmiştir. Kaplama yapılmamış titanyum, hidroksiapatit/ ZrO_2 kaplanmış titanyum kıyaslanarak korozyon özellikleri ve ZrO_2 katmanının olumlu katkısı ortaya konulmuştur.

Karahan ve arkadaşları (2013), Zn-Fe alaşımların elektriksel direncinin formülasyonunda Genetik algoritma ve ANN ile elde edilen sonuçları karşılaştırmışlardır. Çalışma sonucunda küçük farklılıklarla birlikte her iki yönteminde deney sonuçlarının formüle edilmesinde oldukça başarılı olduğunu görmüşlerdir.

Kutlu ve arkadaşları (2015), özellikle askeri alanda kullanılabilecek ANN tabanlı renkli resim tanımlama sistemi geliştirmişlerdir. Yapılan performans analizleri geliştirilen sistemin kararlı ve güvenli olduğunu göstermiştir.

Özdemir ve Karahan (2015), yapay zeka uygulamalarından genetik programlamayı kullanarak Cu-Zn alaşımların tanecik boyutunu hesaplayan formül geliştirmişlerdir.

Karahan ve Özdemir (2015), Cu-Zn alaşımların tanecik boyutunun yapay zeka uygulamaları ile hesaplanmasında genetik programlama ve ANN yöntemlerini inceleyip kıyaslamışlardır. Çalışma sonucunda her iki yöntemin de başarılı olmakla birlikte ANN'nin genetik programlamaya göre daha yüksek performans sergilediği görülmüştür.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde biyomedikal malzemeler, metalik biyomalzemeler, hidroksiapatit, elektrokaplama metodu, CoCrMo biyomalzemelerin elektrokimyasal depolama sistemi ile hidroksiapatit kaplanması, üretilen hidroksiapatit kaplamaların sentetik vücut sıvısı (SBF) içerisindeki korozyon performansı analizleri, kimyasal analizleri, morfolojik analizleri ve deneysel parametrelerin hidroksiapatit üzerindeki etkisini incelemeye kullanılan modelleme yöntemleri anlatılmıştır.

Bölüm içerisinde hidroksiapatit kaplama üretiminde kullanılan elektrokimyasal depolama sistemleri ve üretim aşamaları açıklanmıştır. Üretilen hidroksiapatit kaplamaların hazırlanan SBF içerisindeki elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyodinamik polarizasyon (TAFEL) teknikleri ile yapılan korozyon analizleri, ZView eşdeğer devre modelleri ve analizlerde kullanılan galvanostat/potansiyostat sistemleri anlatılmıştır. Kimyasal ve morfolojik analizler ve bu analizlerde kullanılan FTIR, SEM cihazları tanıtılmıştır. Son olarak üretim parametrelerinin üretilen hidroksiapatit kaplamaların özelliklerine etkisinin incelenmesinde kullanılan modelleme ve yapay zeka uygulamaları anlatılmıştır.

3.1. Biyomedikal Malzemeler

Biyomalzeme kısaca insan vücudundaki yapıların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan doğal ya da yapay malzemelerdir (Park ve Kim, 2003). Biyomedikal malzeme veya kısaca biyomalzeme bilimi günümüzde oldukça önemli ve yoğun araştırmaların yapıldığı bilim dallarından biridir. Biyomalzemelerin geliştirilmesinde, Fen ve mühendislik, biyoloji, psikoloji ve klinik bilimler rol almaktadır (Park ve Kim, 2003). Bilimsel anlamda yeni sayılabilen bir bilim dalı olmasına rağmen, uygulama açısından tarihin çok eski zamanlarına uzanmaktadır. Örneğin altının diş hekimliğinde kullanımı 2000 yıl öncesine dayanmaktadır (Park ve Kim, 2003). İnsan vücudundaki kalıcı veya geçici hasarların iyileştirilmesi ve hastanın hastalık süresince yaşam kalitesinin artırılması için daha üstün özelliklere sahip biyomalzemelerin geliştirilmesi bu bilim dalı çalışmalarının temelini oluşturmaktadır. Biyomalzemeler farklı kullanım alanları ve gereksinimlerine göre:

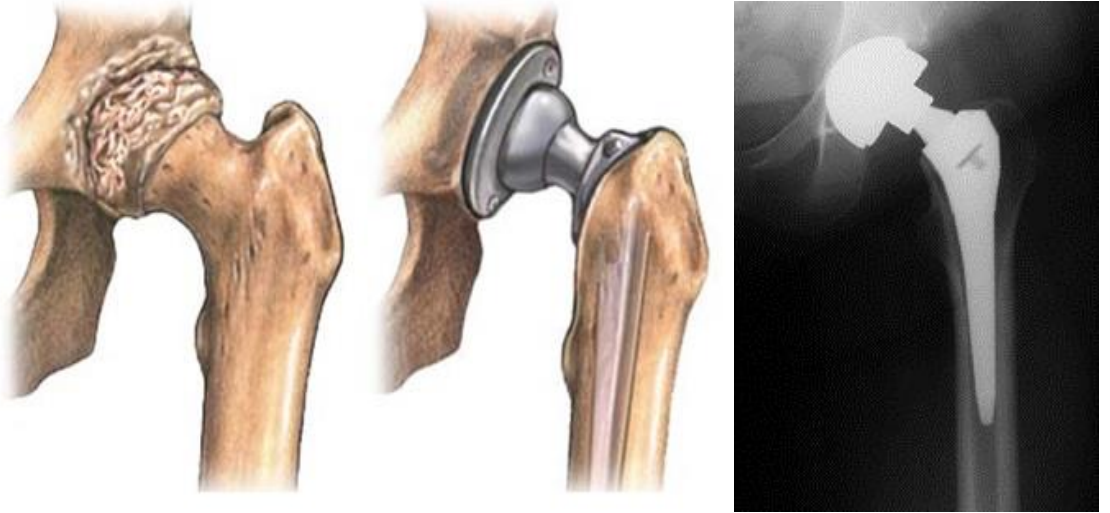
- Polimerler
- Metaller

- Seramikler
- Kompozit malzemeler

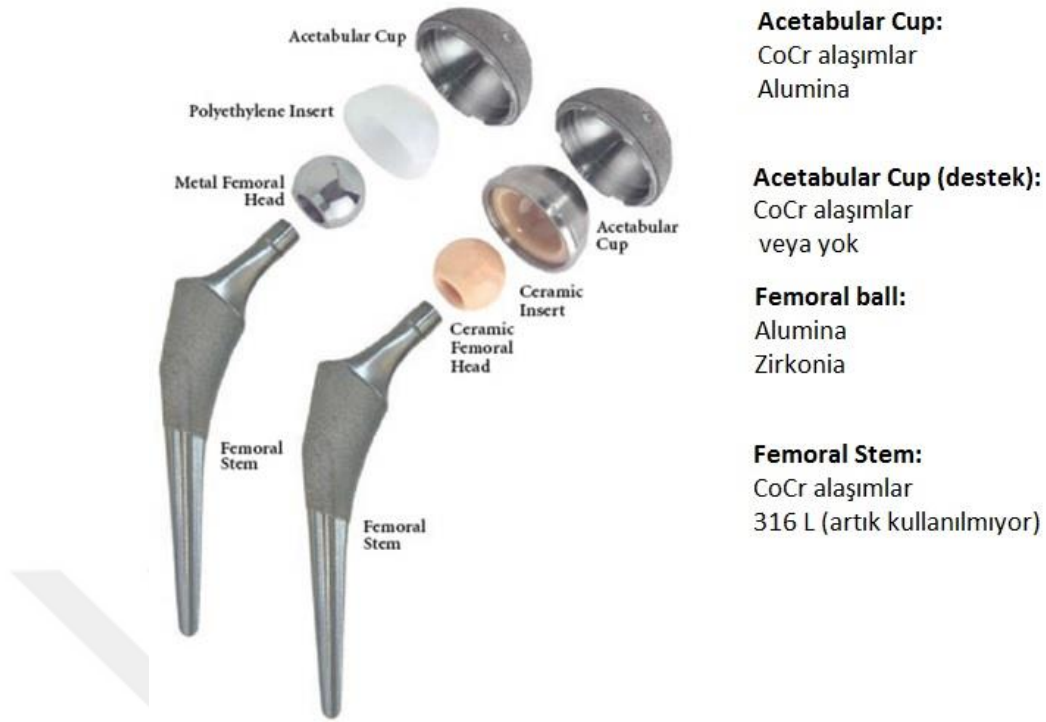
olarak sınıflandırılabilir. Bu tez çalışmasında metalik biyomalzemeler üzerine çalışma yapılmıştır.

3.1.1. Metalik Biyomalzemeler

Başlıca metalik biyomalzemeler: titanyum (Ti-6Al-4V), Co-Cr alaşımlar (CoCrMo) ve paslanmaz çelik (316L) olarak sayılabilir (Park ve Kim, 2003). Doğası gereği sert ve aşınmaya dayanıklı yapısından dolayı metalik biyomalzemeler özellikle diz, kalça gibi yük taşıyan eklem parçalarında ve diş implantlarında kullanılmaktadır. Şekiller 3.1.-3.4.' de çeşitli implant resimleri ve kullanılan Co-Cr alaşımların gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Kalça ekleminde kullanılan implantın şematik ve röntgen görüntüsü



Şekil 3.2. Kalça eklemi implantının kısımları

Vücut içerisinde pH, sıcaklık, gerilim gibi oldukça değişken şartlara maruz kalan metalik biyomalzemelerin zayıf yönü ise düşük biyouyumluluğudur (Layrolle ve Daculsi, 2009). Biyouyumluluk vücudun biyomedikal malzemeyi kabul edebilirliği olarak da söylenebilir. Metalik biyomalzemenin temas içinde olduğu vücut sıvısı; su, çözülmüş oksijen, proteinler, klorit ve hidroksit gibi iyonlar içermektedir (Park ve Kim, 2003). Dolayısıyla metalik biyomalzemelerin yüzeyi biyouyumluluğu olumsuz etkileyen oldukça agresif bir vücut sıvısına maruz kalmaktadır. Düşük biyouyumluluğun bazı sonuçları olarak şunlar söylenebilir (Long, 2008):

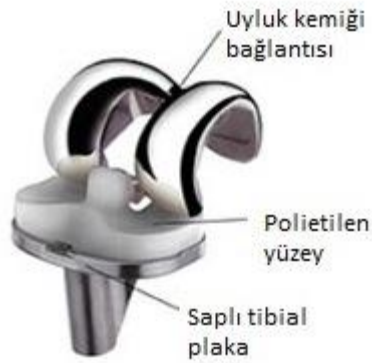
- Kemik-implant kaynaşması sağlanmadığından aslında kemiğin taşıması gereken yükün tamamen metalik implant tarafından taşınması. Dolayısıyla implant etrafındaki istenen kemik büyümesinin gerçekleşmemesi.
- Zararlı metal iyonu salınımının implant etrafındaki canlı doku hücrelerini öldürmesi
- Temas ettiği vücut sıvısına toksik metal iyonları salarak bireyde ölümcül bir hasara yol açabilmesi

Bu zararlı etkiler aslında metalik biyomalzemelerin istenmeyen korozyon

ürünleridir (Park ve Kim, 2003). Bu zararlı etkilerden dolayı bazen metalik biyomalzemelerin belli bir süre sonra ikinci bir operasyonla vücut içerisinden çıkarılması veya değiştirilmesi gerekebilmektedir. Bu durum özellikle genç bireylerde yaşam kalitesini olumsuz etkilemekte, metalik implantların yaşam boyu kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle metalik biyomalzemeler üzerine yapılan çalışmalar bu malzemelerin biyouyumluluğunun geliştirilmesine yoğunlaşmıştır (Layrolle ve Daculsi, 2009). Bu çalışmalardan metalik biyomalzemenin yüzeyinin hidroksiapatit ile kaplanması son yıllarda ilgi uyandırmaktadır.



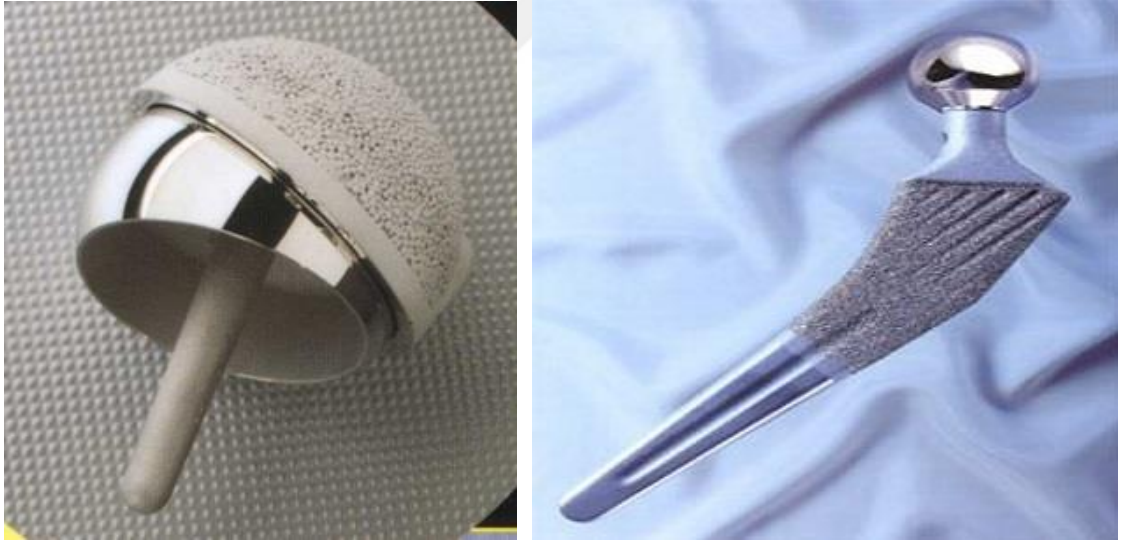
Şekil 3.3. Diş implantlarında kullanılan metalik biyomalzeme



Şekil 3.4. CoCrMo alaşım diz eklemi implantı

3.1.2. Hidroksiapatit

Hidroksiapatit $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ şeklinde bir molekül yapısı olan kemiğin ve diş yapısında fazlaca bulunan bir kalsiyum fosfat molekülüdür (Grecu ve ark., 2011). Hidroksiapatit doğal bir biyomalzeme olduğundan vücut tarafından kabul edilebilirliği oldukça fazladır (Escobedo ve ark., 2006; Minouei ve ark., 2011). Gerilim dayanımının yetersiz oluşu ve kırılkan yapısı hidroksiapatitin sadece kendisinin bir implant malzeme olarak kullanımını sınırlasa da hidroksiapatit, metalik implantların kaplanmasında kullanılabilecek iyi bir malzeme özelliği taşımaktadır (Wang ve ark., 2011). Yapılan çalışmalarda hidroksiapatit kaplanmış metalik implantların daha iyi bir biyouyumluluk sergilediği görülmüştür (Scharnweber ve Bierbaum, 2009; Miyazaki ve Kawashita, 2013). Hidroksiapatit gibi doğal biyolojik moleküllerle metalik implantların kaplanmasında ekonomik ve hızlı yöntemlerin geliştirilmesi metalik implantların kullanımı ile ilgili sınırlandırmaları azaltarak biyomedikal malzeme alana önemli bir katkı yapacaktır. Şekil 3.5 ve 3.6’ da hidroksiapatit kaplanmış implantlar gösterilmektedir.



Şekil 3.5. Hidroksiapatit kaplanmış kalça eklemi implantları



Şekil 3.6. Hidroksiapatit kaplanmış çeşitli implantlar

3.1.3. Hidroksiapatit Üretim Yöntemleri

Metalik implantların hidroksiapatit ile kaplanmasında kullanılabilecek birçok farklı yöntem bulunmaktadır (Yuan ve Golden, 2009; Miyazaki ve Kawashita, 2013):

- Plazma sprey
- Sol-gel
- Saçtırma (Sputtering)
- Puls lazer
- Elektrokaplama

Bu yöntemlerden hâlihazırda klinik uygulamalarda plazma sprey kaplama yöntemi kabullenilmiş olmakla birlikte, bu yöntemin:

- Yüksek uygulama sıcaklığı gerektirmesinden dolayı kaplama kompozisyonunun kontrolünün zorluğu

- Tutunma gücü düşük, homojen olmayan bir kaplama üretimi
- İmplant kaplamayı oldukça zorlaştıran açık görüş açısı gerektirmesi
- Nispeten pahalı bir yöntem oluşu

gibi sınırlamalarının olması araştırmacılar son yıllarda farklı yöntemleri denemeye itmektedir (Kar ve ark., 2006).

3.2. Elektrokimyasal Depolama Yöntemi

Elektrokimyasal depolama uzun yıllardır mikro ve makro elektronik, optik, optoelektronik ve otomotiv gibi birçok önemli sektörde kullanılan bir kaplama üretim yöntemidir. Gelişen yeni teknolojilerle birlikte elektronik entegre devre, manyetik kayıt cihazları (kafalar, diskler) ve çok katmanlı yapıların üretiminde de elektrodpozisyon tekniği tercih edilmektedir (Paunovic ve Schlesinger, 2006).

Elektrokimyasal depolama yönteminin birçok avantajı bulunmaktadır. Bunlar kısaca:

- Düşük kaplama sıcaklığına imkan tanınması,
- Karmaşık geometrileri kaplayabilmesi,
- Basit kurulumu,
- Nispeten ucuz bir yöntem oluşu,
- Kaplama kompozisyonunun kolaylıkla kontrol edilebilmesi,

olarak söylenebilir (Yuan ve Golden, 2009; Drevet ve ark., 2013). Bu avantajlarından dolayı hem metalik ince film kaplama üretimi için hem de biyo-seramik hidroksiapatit kaplama yapılmasında elektrokaplama metodu başarıyla uygulanabilmektedir.

Elektrokimyasal depolama metal tuzlarını içeren iletken elektrolit sıvısında gerçekleşen elektrokimyasal indirgenme tepkimesiyle alt malzeme üzerine metal tabakanın kaplanması şeklinde açıklanabilir. Birçok durumda depolanan metal kristal yapıda olduğundan bu sürece elektrokristallenme denilebilir. Elektrolit sıvısı metal tuzları gibi kimyasal maddelerin çözündüğü iyonik bir iletkenidir. Çözücü çoğunlukla su olmakla birlikte bazen çeşitli organik çözücü ve iyonik sıvılar kullanılabilir (Gamburg ve Zangari, 2011). Elektrokimyasal depolama, kaplanacak madde ve karşıt elektrot olmak üzere iki veya daha fazla elektrotun elektrolit sıvısı içerisine yerleştirildiği ve elektrotlara harici güç kaynağı ile elektrik akımının uygulandığı elektrokimyasal

hücrede gerçekleştirilir (Şahin, 2006).

İnce film olarak kaplanan malzemeler aynı maddenin hacimli haline göre daha farklı optik, elektronik, manyetik, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip olabilmektedir. Bu nedenle tasarlanan malzemelerin istenen özelliklere sahip olması için ince film şeklinde kaplama son zamanlarda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir (Özdemir, 2013).

Elektrokimyasal depolama bir elektrolitik sıvısı içerisindeki metal tuzlarının çözünmesiyle oluşan iyonların katot üzerine indirgenerek depolanmasıdır. Çözeltideki iyon halindeki metal tuzunun elektrik akımı ile indirgenerek metal oluşumu eşitlik (3.1) ile gösterilmektedir (Gamburg ve Zangari, 2011):



Eşitlikte L metal iyonu olan M' ye bağlı iyon haldeki bir molekül veya radikaldır (örnek: H₂O ve CN⁻). Formülde elektrik yükü elektron biriminde z ile gösterilmektedir. Bu z değeri pozitif, negatif ve hatta sıfır olabilir. Metal atom başına transfer edilen elektron sayısı n ile gösterilmektedir (Gamburg ve Zangari, 2011).

Elektroliz için Faraday' ın 1833-1834 yıllarında ortaya koyduğu iki yasa halen geçerliliğini korumaktadır. Bunlar:

1) Elektrodepolama boyunca elektrot üzerinde biriken maddenin kütlesi elektroda transfer edilen elektrik yükü ile doğru orantılıdır.

2) Verilen bir elektrik yükü için elektrot üzerinde depolanan madde miktarı maddenin elektrokimyasal eşdeğer ağırlığı ile doğru orantılıdır.

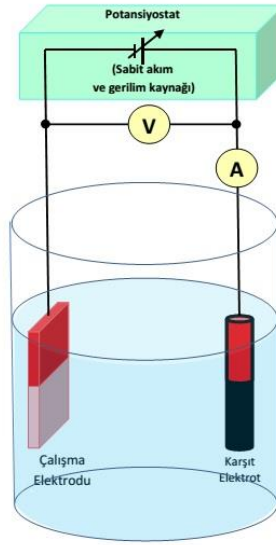
Her iki Faraday yasası aşağıdaki eşitlik (3.2) ile özetlenebilir (Gamburg ve Zangari, 2011):

$$m = QA/nF \quad (3.2)$$

Eşitlikte m gram cinsinden depolanan metal kütlesini, Q devreden geçen net elektrik yükünü, A metalin atom ağırlığını, n metal atomu başına transfer edilen elektron sayısını, F ise Faraday sabitini temsil etmektedir.

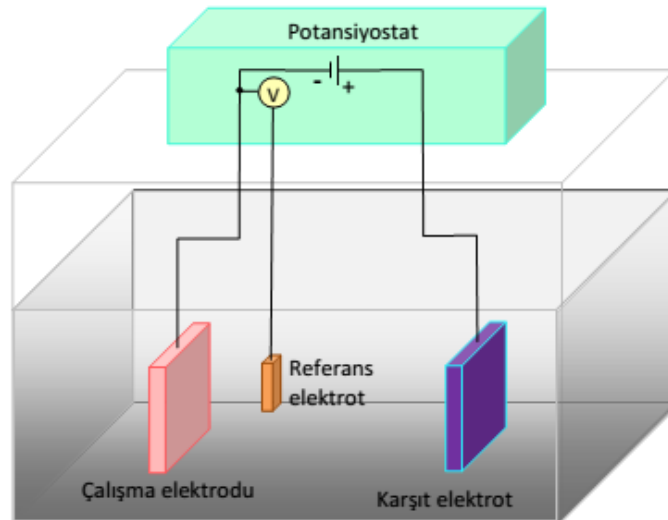
İki elektrotlu elektrokimyasal depolama sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.7. ile

verilmiştir. Sistem bir potansiyostat, voltmetre, çalışma elektrodu, ve karşıt elektrotten oluşmaktadır.



Şekil 3.7. İki elektrotlu elektrokimyasal depolama sistemi (Özdemir, 2013)

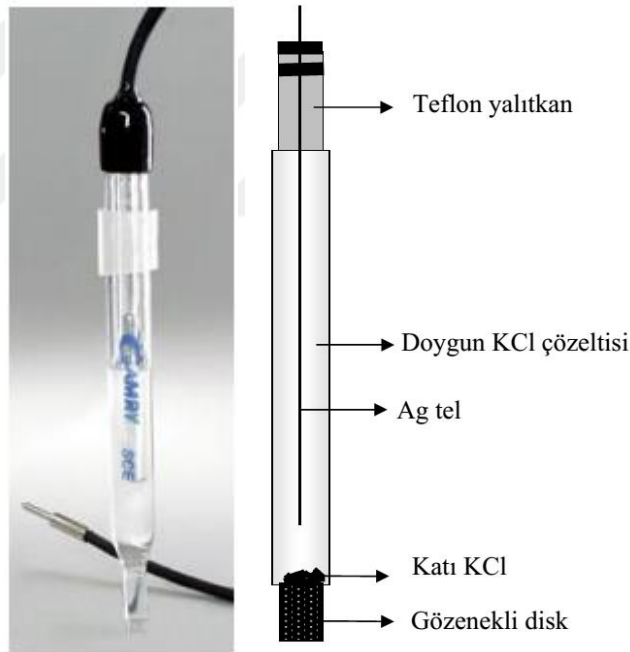
Üç elektrotlu elektrokaplama sistemi ise Şekil 3.8.’ de görüldüğü gibi bir potansiyostat, voltmetre, çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrotten oluşmaktadır.



Şekil 3.8. Üç elektrotlu elektrokaplama düzeneği (Özdemir, 2013)

Referans elektrot elektrolit sıvısına uygulanan potansiyelin kesin ve doğru bir

şekilde ayarlanmasında kullanılır. Çeşitli referans elektrotlar bulunmakla birlikte başlıca doymuş kalomel ve gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrotlar kullanılmaktadır. Şekil 3.9.' da görüldüğü gibi doymuş kalomel elektrot KCl çözeltisi içerisinde cıva klorür ile kaplanmış cıvadan oluşmaktadır (Paunovic ve Schlesinger, 2006). Ag/AgCl elektrot gümüş klorür ile doyurulmuş KCl çözeltisi içindeki saf gümüş telden oluşmaktadır (Paunovic ve Schlesinger, 2006). Doymuş kalomel elektrodun potansiyeli 0.242 V, Ag/AgCl elektrodun potansiyeli 0.197 V' dur. Bu tez çalışmasında üç elektrotlu sistemlerde referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmıştır. Çalışma elektrodu yüzeyinde çözeltideki maddelerin indirgendiği veya yükseltgendiği elektrottur. Karşıt elektrot, hücre içerisinde akımın çevriminde devrenin tamamlanmasını sağlar. Elektrolit sıvısı ve metal iyonları ile tepkimeye girmemesi için genellikle karşıt elektrot olarak levha veya iğne şeklinde platin kullanılır.



Şekil 3.9. Referans elektrot ve şematik gösterimi (Alanyalıoğlu, 2006).

Elektrodepozisyonla kaplama üretiminde potansiyostatik ve galvanostatik olmak üzere genel olarak iki yöntem uygulanmaktadır. Belirlenen sabit bir potansiyel değerinin çalışma ve karşıt elektrot arasında uygulandığı depolama potansiyostatik, sabit bir akım değerinin uygulandığı depolama ise galvanostatik depolama olarak adlandırılır (Karpuz, 2011). Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle birlikte

elektrokimyasal depolama sistemi depolama üzerinde daha fazla kontrolün sağlandığı bilgisayar destekli galvonostat/potansiyostat cihazları ile yapılmaktadır.

Bu sistemlerde deneysel süreçler tamamen bilgisayar kontrolü ile yapılmakta ve deneysel veriler ayrıntılı bir şekilde kaydedilmektedir. Bilgisayarda bulunan çeşitli paket programlar yardımıyla birçok parametreler ölçülebilmekte ve aynı sistemde farklı deneyler gerçekleştirilebilmektedir. Bunlar; korozyon deneyleri, açık devre polarizasyon deneyleri, polarizasyon deneyleri vb. deneylerdir.

Elektrokimyasal depolama ile üretilen kaplamaların kimyasal ve fiziksel özellikleri depolama sırasında uygulanan elektrolit kompozisyonu, pH, akım yoğunluğu, potansiyel, sıcaklık, süre gibi deneysel parametrelerle değişmektedir (Yuan ve Golden, 2009). Bu nedenle istenen özelliklerde kaplama üretimi için bu deneysel parametreler optimize edilmelidir.

Hidroksiapatit kaplama üretiminde elektrokimyasal depolama yönteminin kullanılmasının birçok avantajı vardır. Bu avantajlar şu şekilde sayılabilir (Scharnweber ve Bierbaum, 2009):

- İnce, monolitik olmayan ve kemik minerallerine benzer kristal ve kimyasal yapıda kaplama üretimine olanak sağlamaktadır.
- Kaplama kalınlığı ve kimyasal kompozisyon mikrometreden düşük seviyelerde kontrol edilebilmektedir.
- Kaplamalar düzensiz oluşmuş yapılardan oluşmakla birlikte mükemmel homojenlikte ve porlu yapıda elde edilebilmektedir.
- Büyük ve çeşitli geometriye sahip yüzeylerin kaplanması mümkündür.
- SBF içerisinde bekletme ile uygulanan biyomimetik metoda göre daha kısa sürede kaplamaya imkan vermektedir.
- Deney sürecindeki fiziksel parametrelere (pH, sıcaklık, elektrolit) bağlı olarak kaplama üretimine proteinler gibi çeşitli organik bileşenlerin katkılanması mümkün olabilir.
- Yüksek sıcaklık değerlerinin malzeme üzerinde olumsuz bir etkisi olmamaktadır.
- Düşük enerjide uygulanan düşük maliyetli ekonomik bir süreçtir.

Elektrokimyasal depolama ile hidroksiapatit üretiminin önemli avantajlarının yanında bazı dezavantajları da vardır. Bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir

(Scharnweber ve Bierbaum, 2009):

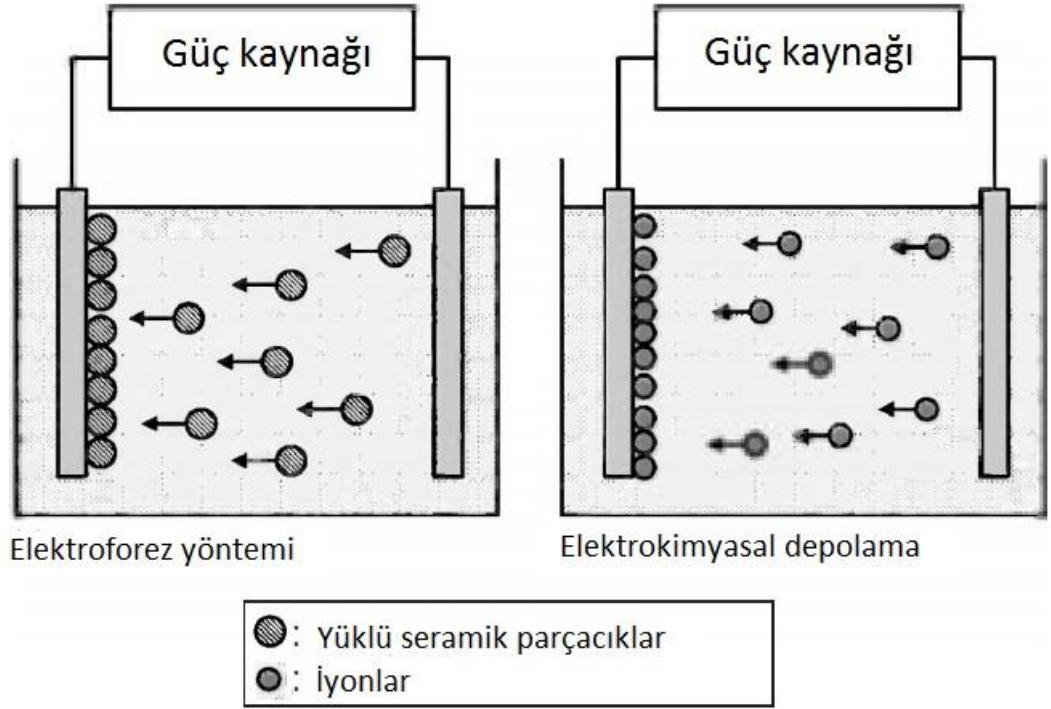
- Kaplamalar düşük tutunma gücünde olabilmektedir. Bu durum anodik işlemle büyütülen oksit tabaka ile iyileştirilebilmektedir.
- Elektriksel iletkenliği olan bir altlık veya altlık yüzeyi bulunmak zorundadır.
- Zorlu elektrodpozisyon parametreleri için (yüksek akım yoğunluğu, uzun polarizasyon süresi, vb.) metalik yüzeyde hidrojen kaynaklı çatlama oluşma ihtimali bulunmaktadır.

3.3. Elektroforez Yöntemi

Elektroforez yöntemi elektrokimyasal depolama yöntemine benzer bir yöntem olup, elektrolit sıvısı içerisindeki yüklü parçacıklara bir dış elektrik alan uygulanarak gerçekleştirilen bir yöntemdir. Elektroforez, elektrokimyasal kaplamaya göre daha kalın kaplamaların üretiminde kullanılmaktadır. Elektrokimyasal depolamada ile hidroksiapatit üretiminde sıvı içerisinde çözünmüş iyon haldeki metal tuzları kullanılırken elektroforez yönteminde nispeten daha büyük moleküller, yüklü seramik parçacıklar kullanılmaktadır yöntemdir (Miyazaki ve Kawashita, 2013).

İlk aşamada dış güç kaynağı kullanılarak sıvı içerisinde oluşturulan elektrik alan yardımıyla sıvı içerisinde yüklü parçacıklar elektroda doğru hareketi sağlanır (Albayrak, 2008). İkinci aşamada bu parçacıklar yüklerini kaybederek altlık üzerine depolanır ve elektrot üzerinde bağdaşık bir kaplama oluştururlar. Bu yöntemde üretilen kaplamanın şekli elektrodun geometrisine bağlı olarak şekillenir (Albayrak, 2008). Şekil 3.10.' da elektrokimyasal depolama ve elektroforez yönteminin şematik gösterimi verilmektedir.

Elektroforez ile kaplama üretiminin yüksek üretkenliği, düşük maliyeti ve kısa sürede gerçekleştirilebilmesi gibi avantajları vardır. Bunun yanında elektroforez yöntemi ile üretilen kaplamanın metal yüzeye tutunma gücü düşük olabilmekte, yüzeyde yığılma şeklinde hidroksiapatit oluşumu gözlenebilmektedir (Albayrak, 2008). Elektroforez sonrası yüksek sıcaklıkta tavlama işlemi bu durumun önüne geçebilmektedir.



Şekil 3.10. Elektroforez ve elektrokimyasal depolama yöntemleri (Şekil: Miyazaki ve Kawashita, 2013).

Elektrokimyasal depolamaya benzer şekilde elektroforez yöntemi de üretim parametrelerine önemli ölçüde bağlıdır. Elektroforez yönetimini etkileyen bazı parametreler şu şekilde sıralanabilir (Albayrak, 2008):

- Elektrolit konsantrasyonu
- Elektriksel iletkenlik
- Elektrolit pH değeri
- Sıcaklık
- Elektrolit viskozitesi
- Uygulanan potansiyel
- Uygulanan süre
- Elektrot yüzey alanı
- Elektrotlar arası mesafe.

3.4. Elektrokimyasal Depolamayı Etkileyen Faktörler

Elektrokimyasal depolama yöntemi ile üretilen kaplamanın kalitesini yani

özelliklerini etkileyen birçok deneysel parametre vardır. Bu parametreleri değiştirerek istenen özelliklere sahip kaplama üretmek mümkündür. Elektrokimyasal depolama sürecinde üretilen kaplamanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen parametrelerden bazıları şunlardır (Yuan ve Golden, 2009):

- Elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı
- Elektrolit pH' ı
- Akım yoğunluğu ve potansiyel
- Depolama süresi
- Elektrolit sıcaklığı

3.4.1. Elektrolite Katılan Maddelerin Cinsi ve Miktarı

Elektrolit içerisine depolanması istenen maddelerin haricinde depolamayı olumlu etkileyen çeşitli katkı maddeleri eklenebilmektedir. Bu maddeler iletkenliği arttırarak daha etkin bir depolama sağlaması, depolama sırasında çıkan gazların (H_2 gibi) olumsuz etkisinin giderici, metal ya da alaşım oluşumunu hızlandırıcı katalizör benzeri katkı maddeler olabilir. Bu maddelerin cinsi ve miktarı elektropolama reaksiyonunu ve dolayısıyla oluşan maddenin özelliklerini etkilemektedir. Son yıllarda yapılan hidroksiapatit kaplama deneylerinde çeşitli katkı maddeleri kullanılmıştır (Meng ve ark., 2011; Bir ve ark., 2012; Drevet ve ark., 2013; Huang ve ark., 2013). Özellikle hidroksiapatit reaksiyonları sırasında çıkan, kaplamanın homojenliğini ve düzgünlüğünü olumsuz etkileyen H_2 gazının etkisinin giderilmesi amacıyla hidrojen peroksit (H_2O_2) bir katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Gopi ve ark., 2012; Drevet ve ark., 2013). Bu tez çalışmasında da elektrokaplama deneylerinde katkı maddesi olarak H_2O_2 kullanılmıştır.

3.4.2. Elektrolit pH Değeri

Elektrolitin pH değeri çözelti içerisindeki hidrojen (H^+) ve hidroksit (OH^-) iyon konsantrasyonlarının bir ölçüsüdür. Elektrolit sıvısının pH değerini elektropolama ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın özelliklerini oldukça etkilemektedir (Miyazaki ve Kawashita, 2013). Bunun nedeni hidroksiapatit oluşumunda asit-baz reaksiyonlarının bulunması ve hidroksit (OH^-) iyonlarının reaksiyonlarda önemli rol oynamasıdır. Elektrolit için farklı pH değerlerinin metalik biyomalzeme üzerine depolanan hidroksiapatit kaplamaya etkisinin incelendiği çalışmalar yapılmıştır. (Shirkhanzadeh,

1998). Bu tez çalışmasında da farklı elektrolit pH değerleri kullanılmış ve hidroksiapatit kaplamanın özelliklerine etkisi açıklanmıştır.

3.4.3. Akım Yoğunluğu ve Potansiyel

Elektrodepolama sürecinde meydana gelen reaksiyonlar doğrudan elektrik akımına bağlı olarak gerçekleştiğinden dolayı akım yoğunluğu veya uygulanan potansiyel değeri reaksiyon hızını ve oranını dolayısıyla da üretilen kaplamaların özelliğini doğrudan etkilemektedir. Belli bir potansiyelin altındaki değerlerde hidroksiapatit oluşumu gözlenmezken aşırı potansiyel değerlerinde de düzensiz ve yığılma şeklinde tutunma gücü düşük kaplamalar oluşabilmektedir. Ayrıca potansiyel ve akım değerlerinin pH, elektrolit konsantrasyonu gibi diğer deney parametrelerine bağlı olarak kaplama özelliklerine etkisi değişebilmektedir. Farklı potansiyel veya akım değerlerinin hidroksiapatit kaplamanın özelliklerine olan etkisinin incelendiği çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Narayanan ve ark., 2008; Guan ve ark., 2012; Dsojic ve ark., 2012). Bu tez çalışmasında da farklı potansiyel değerlerinin diğer deneysel parametrelere bağlı olarak kaplama özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

3.4.4. Depolama Süresi

Hidroksiapatit kaplama üretiminde deneylerin süresi hidroksiapatit kaplamanın yapısını ve biyolojik performansını etkileyen faktörlerden biridir (Kuo ve Yen, 2002; Santos ve ark., 2010). Belirli bir sürenin altındaki kaplama üretimlerinde hidroksiapatit kaplama yeterli kalınlığa sahip olmadığından ve yüzeyi tam kaplamadığından istenen bariyer özelliklerini sergileyememektedir. Aşırı depolama sürelerinin uygulandığı durumlarda ise yığılma şeklinde ve düzensiz kaplama oluşumu gözlenmekte dolayısıyla düşük biyolojik performansa sahip kaplamalar ortaya çıkmaktadır. Ayrıca deneylerde uygulanacak ideal depolama süresi reaksiyon hızına dolayısıyla uygulanan akım-potansiyel değerleri gibi çeşitli deney parametrelerine bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle depolama süresi için doğru değerin belirlenmesinde diğer parametrelerde dikkate alınmalıdır. Yapılan bu tez çalışmasında farklı depolama süreleri araştırılmış ve kaplama özelliklerine etkisi incelenmiştir.

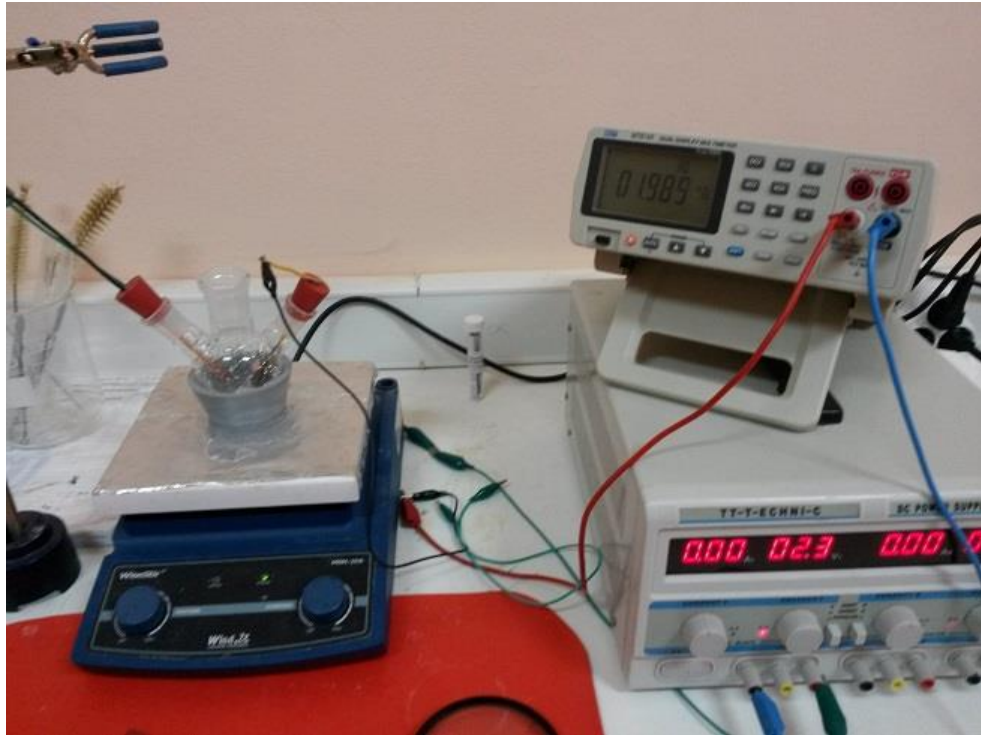
3.4.5. Elektrolit Sıcaklığı

Deneysel uygulamaların birçoğunu etkileyen bir parametre olan sıcaklık elektrodepolama deneylerinde de üretilen kaplamanın özelliklerini etkilemektedir.

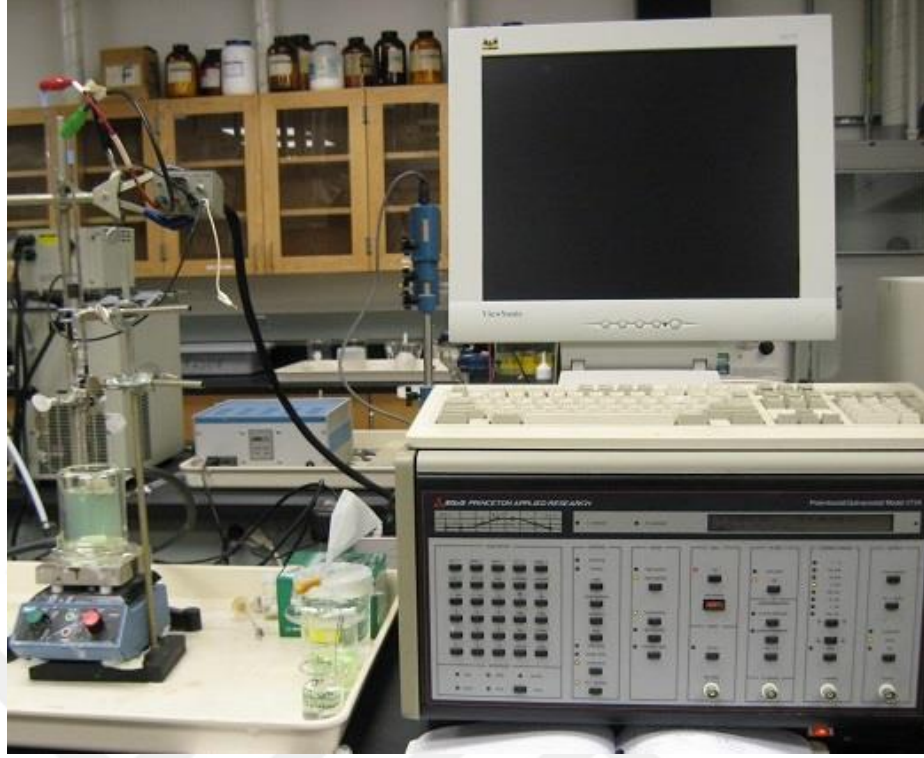
Farklı elektrolit sıcaklık değerlerinin araştırıldığı çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Yuan ve Golden, 2009; Blackwood ve Seah, 2009; Bir ve ark., 2012). Ayrıca sıcaklık parametresi elektrolit konsantrasyonu ve akım-potansiyel değerleri gibi diğer üretim parametrelerine bağlı olarak kaplama üzerindeki etkisi değişebilmektedir. Bu tez çalışmasında da farklı elektrolit sıcaklığı değerlerinin etkisi diğer deney parametrelerine bağlı olarak incelenmiştir.

3.5. Elektrokimyasal Depolama Deney Düzeneği

Hidroksiapatit kaplamaların elektrokimyasal depolama ile üretilmesinde iki elektrotlu ve üç elektrotlu sistemler kullanılmıştır. İki elektrotlu sistemde çalışma elektrodu olarak CoCrMo metalik biyomalzemeler, karşıt elektrot olarak da platin levha kullanılmıştır. Potansiyel kaynağı olarak elektronik voltaj kontrollü TT-T-ECHNI-C MCH-305-II model DC güç kaynağı kullanılmıştır. Sisteme bağlanan elektronik multimetre ile elektrodepolama boyunca akım değerleri takip edilmiştir. Depolama sisteminde üç boğazlı 100 ml cam balon kullanılmıştır. Cam balonda elektrotların eğimli yerleşimi depolama süresince oluşan H_2 gazının elektrot yüzeyinden ayrılmasını kolaylaştırarak daha düzgün kaplama üretimine olanak sağlamaktadır.



Şekil 3.11. İki elektrotlu elektrodepolama sistemi



Şekil 3.12. 273A model galvonostat/potansiyostat cihazı

Depolama hücresi manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilerek deney boyunca elektrolit sıvısının karıştırılması sağlanmıştır. İki elektrotlu bu sistem Şekil 3.11.' de gösterilmektedir. Üç elektrotlu elektrodepolama sisteminde Şekil 3.12.' de gösterilen EG&G Princeton Applied Research 273A model potansiyostat/galvonostat cihazı kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak CoCrMo metalik biyomalzemeler, karşıt elektrot olarak ise platin levha kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır.

3.6. Elektrodepolama Deneylerinde Kullanılan Ekipmanlar

Şekiller 3.11. ve 3.12.' de gösterilen iki ve üç elektrotlu elektrodepolama sistemleri ile birlikte çalışma elektrodu yani CoCrMo metalik biyomalzemeler, karşıt elektrot, referans elektrot, elektrodepolama hücresi, kimyasallar, ısı kontrollü manyetik karıştırıcı, hassas terazi, saf su kaynağı, pH metre gibi yardımcı ekipmanlar kullanılmıştır. Şekil 3.13.'de elektrolit ve SBF hazırlanmasında kullanılan North Texas Üniversitesi (UNT) kimya bölümü bünyesindeki ultra saf su kaynağı görülmektedir. Şekil 3.14.' de BAP projesi desteği ile temin edilen kimyasallar gösterilmektedir. Şekil 3.15.' de pH metre, hassas ve terazi ısı kontrollü manyetik karıştırıcı görülmektedir.

Hassas terazi 0.0001 g hassasiyetinde olup, elektrolit ve SBF hazırlanmasında kimyasalların hassas bir şekilde ölçülmesinde kullanılır. Isı kontrollü manyetik karıştırıcı ile deneyler boyunca elektrolit sıvısını karıştırılarak sıvının homojen kalması sağlanır. Ayrıca farklı sıcaklık değerlerinde yapılan deneylerde ısı kontrolü istenen sıcaklık değerinin deney boyunca aynı kalmasını sağlar. Bazı önemli deney ekipmanları aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 3.13. UNT bünyesindeki ultra saf su kaynağı



Şekil 3.14. Deneylerde kullanılan kimyasallar



Şekil 3.15. Çeşitli deney ekipmanları: pH metre, hassas terazi ve manyetik karıştırıcı

3.6.1. Çalışma Elektrodu

Hidroksiapatit kaplama deneylerinde Şekil 3.16.' da gösterilen BAP projesi desteği ile satın alınan CoCrMo metalik biyomalzemeler kullanılmıştır. Sıvı içerisinde gerçekleştirilen deneylerin ve analizlerin aynı standartlarda yapılmasını sağlamak için biyomalzemeler Şekil 3.17.' de gösterilen şekilde sadece bir yüzeyi açıkta kalacak şekilde epoksi ile kaplanmıştır.



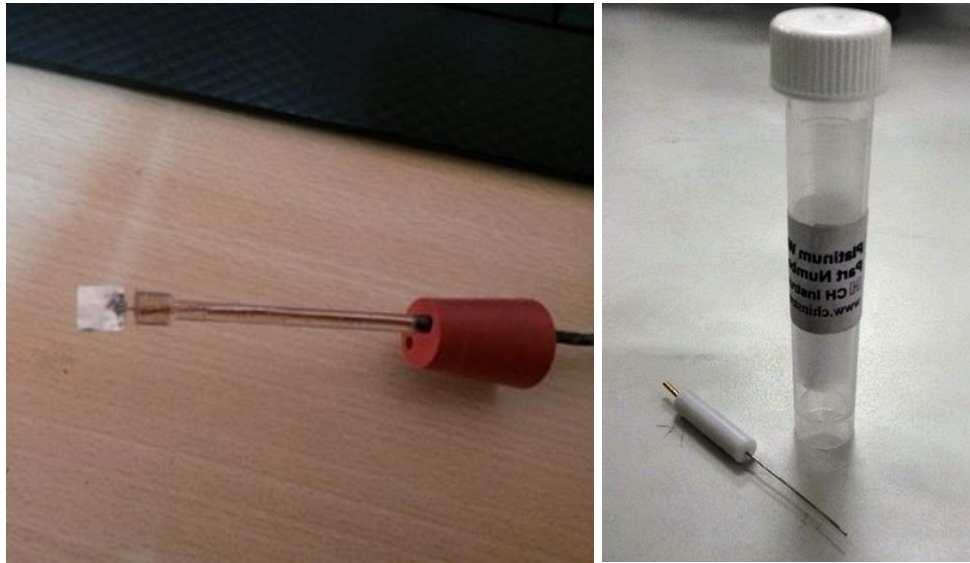
Şekil 3.16. CoCrMo metalik implant malzemeler



Şekil 3.17. Epoksi ile kaplanarak çalışma elektrodu haline getirilen CoCrMo biyomalzemeler

3.6.2. Yardımcı (Karşıt) Elektrot

Hem iki hem de üç elektrotlu sistemlerle yapılan elektrokimya deneylerinde (depolama ve korozyon) çalışma elektrodu ile birlikte karşıt elektrot kullanılması gerekmektedir. Karşıt elektrot akım kaynağı, çalışma elektrotu ve elektrolit sıvısından oluşan devreyi tamamlayarak akım çevrimini devam ettirir. Elektrodopolama deneylerinde ve PARSTAT cihazı ile yapılan elektrokimyasal korozyon analizlerinde karşıt elektrot olarak platin levha kullanılmıştır. CH Instruments cihazı ile yapılan korozyon analizlerinde karşıt elektrot olarak cihazla birlikte sunulan platin tel kullanılmıştır.



Şekil 3.18. Karşıt elektrot olarak kullanılan platin levha ve platin tel

Deneylerde kullanılan platin levha epoksi içerisine yerleştirilerek tüm elektrodepolama deneyleri boyunca eşit yüzey alanının kullanılması ve platinin bağlantısında kullanılan farklı metalden iletken kısımların elektrolit sıvısına temas etmemesi sağlanmıştır. Deneylerde kullanılan platin levha ve platin tel Şekil 3.18.' de gösterilmektedir.

3.6.3. Referans Elektrot

Referans elektrot 3 elektrotlu sistemlerde potansiyel değerinin doğru ve net bir şekilde ölçülmesinde kullanılır. Elektrolit sıvısının iyonitesinin dolayısıyla iletkenliğinin zamanla değişmesinden dolayı çalışma elektrodunun potansiyeli net bir şekilde belirlenemez ve bir referans noktasına ihtiyaç duyulur. Referans elektrot sabit bir potansiyele değerine sahiptir ve çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin deney boyunca istenen değerde sabit tutulmasını ve ölçülen potansiyel değerlerin doğru ve güvenilir olmasını sağlar (Paunovic ve Schlesinger, 2006). Referans elektrottan deneyler boyunca kararlı kalması ve potansiyelinin değişmemesi beklenir. Üç elektrotlu elektrodepolama ve elektrokimyasal korozyon analizlerinde kullanılan referans elektrot Şekil 3.19.' da gösterilmiştir.



Şekil 3.19. Deneylerde kullanılan referans elektrot

3.6.4. Elektrodpozisyon Hücresi

Elektrodepolama deneylerinde üç boğazlı cam balon kullanılmıştır. Şekil 3.20.' de hücre ve elektrotların deneylerde kullanıldığı şekilde örnek bir yerleşimi gösterilmektedir. Bu hücrenin kullanılması çalışma elektrodu ve karşıt elektrot arasındaki mesafenin deneyler boyunca sabit kalmasını sağlamaktadır. Elektrodların hücre içerisinde dikey yerleşimi deneyler sırasında üretilen gazların elektrot yüzeyinde birikmesine yol açarak kaplama kalitesini olumsuz etkilemektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan hücrede elektrot yerleşimi yatay ile açı yapacak şekilde olduğundan oluşan gazların elektrot yüzeyinden ayrılmasını kolaylaştırmaktadır.



Şekil 3.20. Elektrodpozlamada kullanılan hücre

3.7. Korozyon Analizi

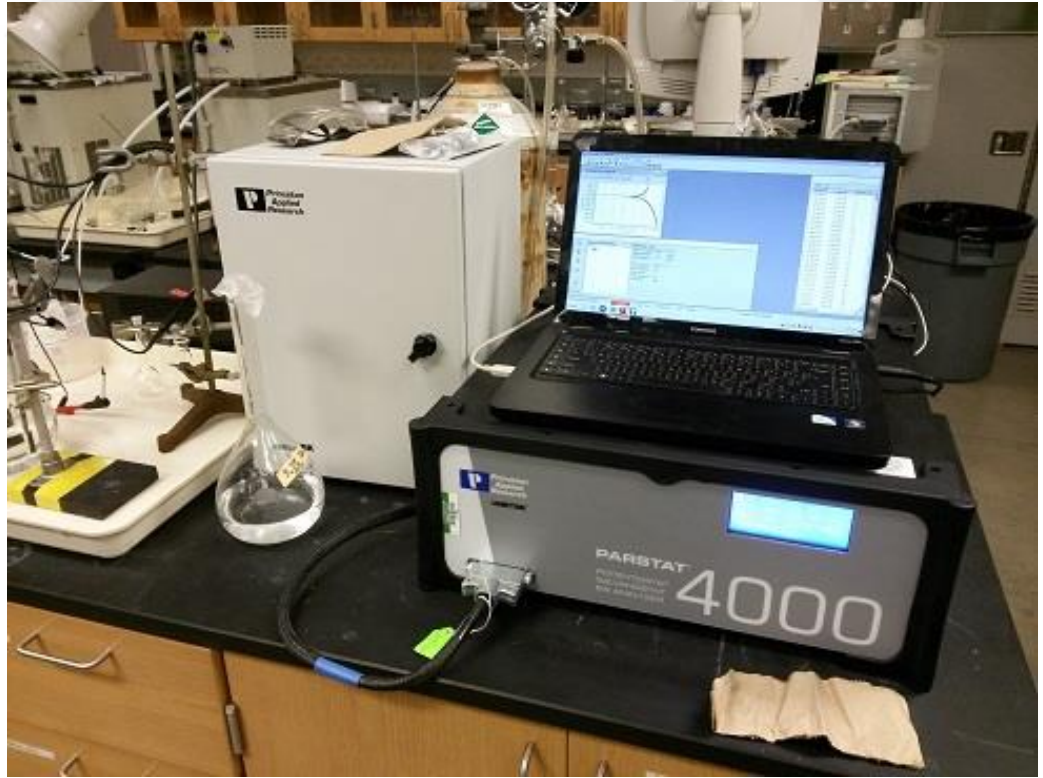
Korozyon genel olarak malzemelerin dış ortam ile kimyasal reaksiyonları sonucu bozunuma uğraması şeklinde tarif edilebilir (Stansbury ve Buchanan, 2000). Bahsedilen malzemeler genel olarak metaller, polimerler ve seramiklerdir. Güvenlik ve ekonomik kaygılardan dolayı korozyonun kontrol altına alınması gerekmektedir. Örnek olarak bu tez çalışmasında ele alınan metalik biyomalzemelerin vücut içerisinde korozyona uğramaları toksik madde salınımına yol açarak birey için ölümcül sonuçları

olabilmektedir. Malzemelerin korozyondan korunması adına yapılan çeşitli yöntemlerden biri olan koruyucu kaplama ile yüzey modifikasyonu yöntemi sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir (Miyazaki ve Kawashita, 2013).

Bu tez çalışmasında da CoCrMo metalik biyomalzemelerin yüzeyi hidroksiapatit ile kaplanarak metalin vücut içerisindeki zararlı korozyonu engellenmeye çalışılmıştır. Üretilen hidroksiapatit kaplamaların SBF içerisindeki korozyonu elektrokimyasal yöntemler olan potansiyodinamik polarizasyon (Tafel) ve EIS teknikleri ile incelenmiştir.



Şekil 3.21. CH Instruments elektrokimyasal çalışma istasyonu

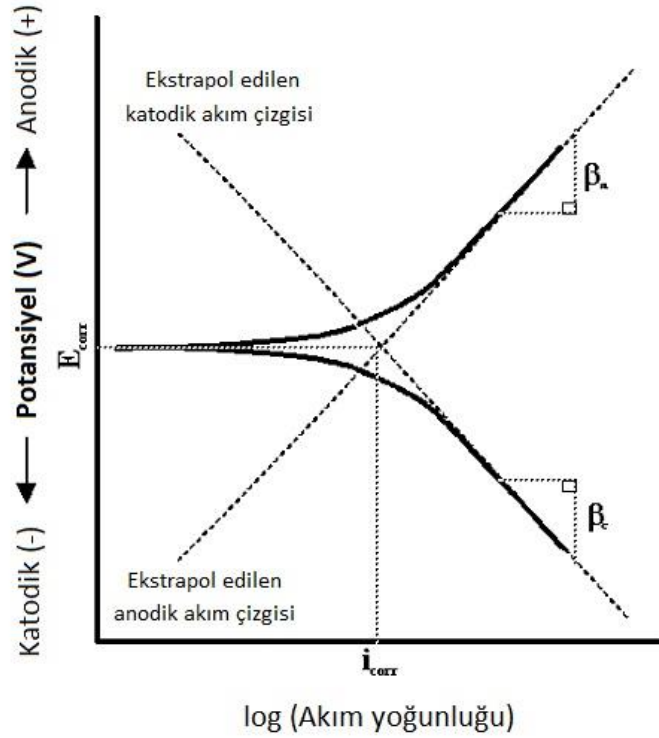


Şekil 3.22. PARSTAT 4000 elektrokimyasal analiz cihazı

Hem Tafel hem EIS analizleri 3 elektrotlu elektrokimyasal analiz istasyonları kullanılarak yapılmıştır. Korozyon analizlerinde kullanılan Kilis 7 Aralık Üniversitesi (KYÜ) bünyesindeki CH Instruments elektrokimyasal çalışma istasyonu ve UNT kimya bölümündeki PARSTAT 4000 galvanostat/potansiyostat cihazları Şekiller 3.21. ve 3.22.' de gösterilmektedir.

3.7.1. Potansiyodinamik Polarizasyon (Tafel) Analizi

Korozyon direnci ve hızı gibi parametrelerin hesaplanmasında hızlı ve kolay bir yöntem olan polarizasyon yaygın olarak tercih edilen analizlerden biridir. Polarizasyon yöntemi ile denge potansiyeli yani açık devre potansiyeli noktasından anodik ve katodik yönde incelenen akım-potansiyel eğrisi polarizasyon eğrisi olarak bilinir (Tozar, 2012).



Şekil 3.23. Tafel eğrisi ve ekstrapol yöntemi

Anodik ve katodik yöndeki eğrilerin kesiştikleri nokta korozyon potansiyeli (E_{corr}) ve bu noktada Tafel ekstrapolü ile elde edilen akım değeri korozyon akımı (i_{corr}) değerlerini üretir. Her iki değerde incelenen malzemenin korozyon performansı ile ilgili önemli bilgiler içermektedir. E_{corr} değeri malzemenin korozyon açısından aktifleşmeye başladığı potansiyel noktasını temsil eder. E_{corr} değerinin anodik (pozitif) yönde artması

malzemenin korozyon ortamında daha pasif ve kararlı olduğunu, nispeten daha yüksek korozyon direncine sahip olduğuna işaret eder (Qui ve ark., 2011; Gopi ve ark., 2014).

Korozyon akımı i_{corr} değerleri ise korozyon hızını temsil etmektedir. Bu değerinin büyüklüğü daha yüksek korozyon akımına ve yüksek korozyon hızına işaret eder. Polarizasyon analizinden elde edilen anodik ve katodik yöndeki akım eğrilerinin ekstrapol edilerek elde edilen çizgilerin eğimleri olan β_a (anodik) ve β_c (katodik) değerleri kullanılarak polarizasyon yani korozyon direnci R_p hesaplanabilir. Tafel yöntemi olarak da bilinen bu analiz Şekil 3.23.' de gösterilmektedir. Tafel eğrisinde E_{corr} , i_{corr} noktaları anodik ve katodik Tafel sabitleri (eğimleri) görülmektedir.

Ekstrapolasyon ile i_{corr} değeri bulunduğundan sonra tafel sabitleri olan β_a ve β_c kullanılarak Stern-Geary eşitliği ile polarizasyon direnci hesaplanabilir (Gerengi, 2008):

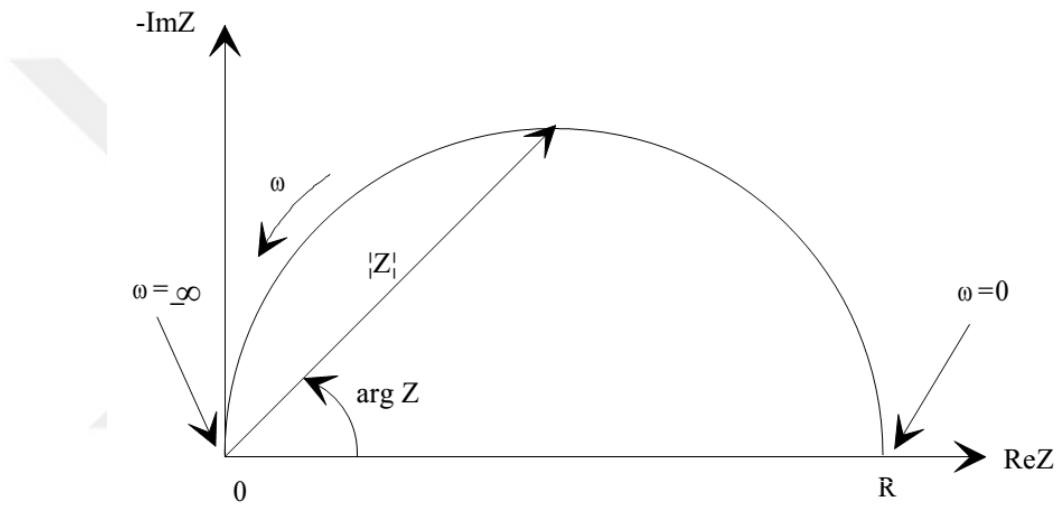
$$i_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (3.3)$$

3.7.2. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Analizi (EIS)

Polarizasyon yöntemi ile yapılan korozyon analizlerinde malzeme üzerine polarize edici aşırı gerilim uygulandığından dolayı korozyon hasarı oluşabilmekte, malzeme Tafel analizi öncesindeki özelliklerini yitirebilmektedir. EIS analizi ise malzemeye herhangi bir hasar vermeyen küçük bir potansiyel değerinin uygulandığı bir yöntemdir. Küçük genlikli (10 mV gibi) bir potansiyel mHz seviyelerinden kHz seviyelerine kadar farklı frekanslarda sinüzoidal dalga uygulanarak malzemenin alternatif gerilime gösterdiği tepki kaydedilir.

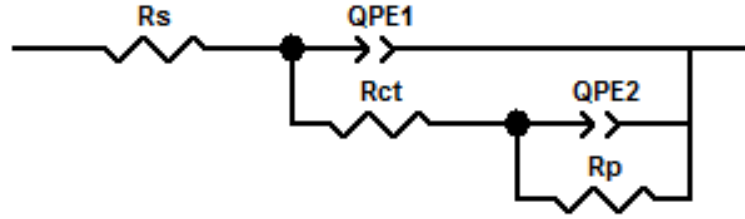
EIS ile korozyon analizinin özünde metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan ve kapasitör gibi davranan çift tabakanın uygulanan alternatif akıma bağlı olarak empedans değerinin ölçülmesidir. SBF içerisindeki kaplama yüzeyinde oluşan çift tabaka ve kaplamanın direnç özelliği bir RC devresi gibi davranır. İdeal bir RC devresinin empedansı değişen frekanslarda farklı değerler alarak malzemenin özelliklerinin anlaşılmasına yardımcı olur. Mesela yüksek frekans bölgesinde ölçülen empedans çözelti direnci R_s ' yi temsil ederken düşük frekans bölgesindeki empedans toplam direnci temsil eder. Genelde R_s değeri R_p değerine göre ihmal edilebilir boyutlarda olduğundan dolayı toplam direnç polarizasyon direnci R_p veya korozyon direncine işaret eder.

EIS analizi sonucunda Şekil 3.24. ile verilen Nyquist grafiği ile gerçekte ($\text{Re}Z$) ve sanal empedans ($\text{Im}Z$) değerlerinin frekansa bağlı olarak değişimi gösterilir. Nyquist grafiğinde empedansın büyüklüğü ($|Z|$) vektör ile gösterilir. Bu vektör ile X-ekseni arasındaki açı “faz açısı” olarak tanımlanır. Grafikte her bir nokta belli bir frekans değerine aittir. Grafiğin sağ tarafı düşük frekans değerlerini temsil ederken sağ tarafı yüksek frekans değerlerini temsil etmektedir. İdeal bir Nyquist eğrisi şekildeki gibi yarım daire şeklindeyken gerçek EIS analizlerinde çoğunlukla yarım dairenin sadece bir kısmı görünür.



Şekil 3.24. Empedans vektörü ile Nyquist grafiği

Nyquist grafiklerinde $\text{Re}Z$ değerinin yani yarım daire çapının büyüklüğü korozyon direncini ile bağlantılıdır. Genelde daha büyük Nyquist yarım daire çapı daha iyi korozyon direncine işaret etmektedir (Song ve ark., 2008; Sürme, 2011). Analiz sonuçlarından elde edilen veriler belirlenen bir eşdeğer devre üzerinden modellenerek korozyon direnci (R_p), yük transfer direnci (R_{ct}) ve çözelti direnci (R_s) gibi değerler hesaplanabilmektedir. Eşdeğer devre belirlenirken hidroksiapatit kaplamanın SBF içerisindeki davranışını en iyi temsil eden devrenin seçilmesi önemlidir. Literatürde hidroksiapatit kaplamalar için kullanılan birkaç farklı eşdeğer devre olmakla birlikte bu devreler arasında çok büyük bir fark bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında Şekil 3.25’ de gösterilen eşdeğer devre kullanılmıştır.



Şekil 3.25. Deneylerde kullanılan eşdeğer devre

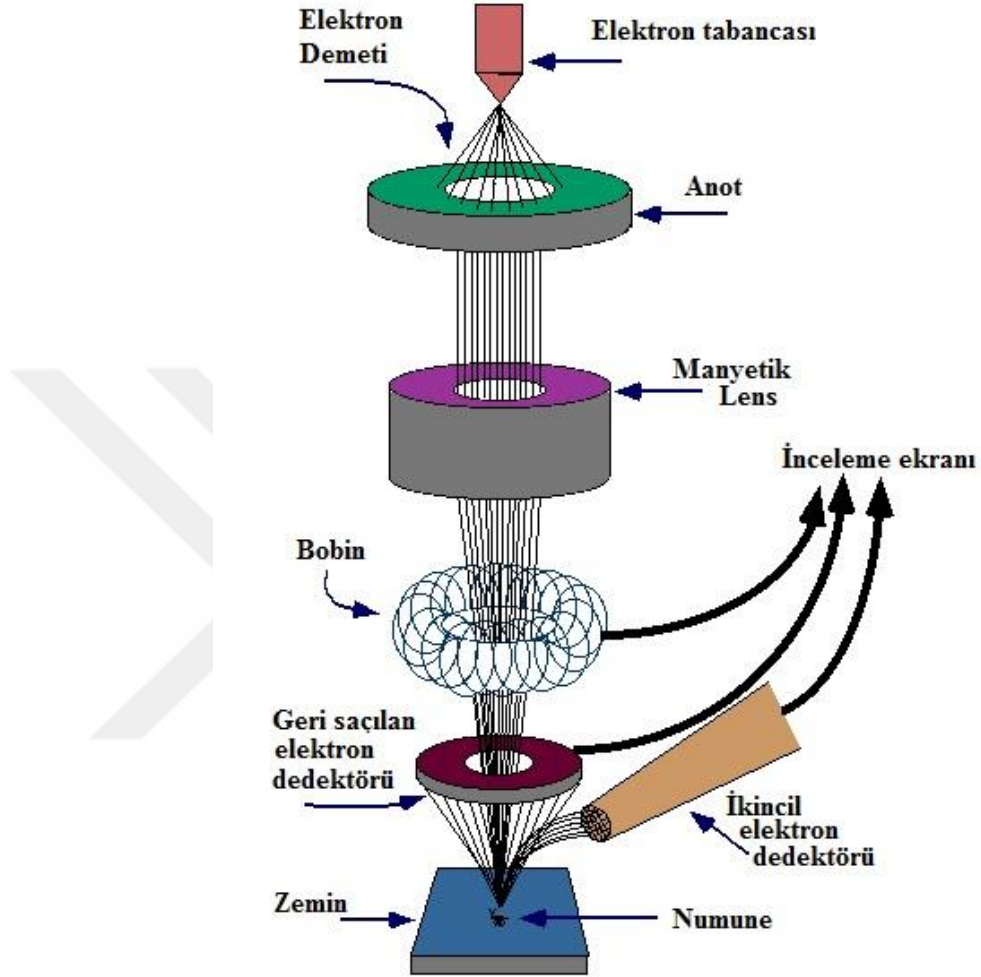
Eşdeğer devrede R_s çözelti yani elektrolit sıvısı direncini, R_{ct} yük transfer direncini, R_p polarizasyon yani kaplamanın korozyon direncini, QPE_1 ve QPE_2 ise kaplamanın kapasitif etkisini temsil etmektedir. Elektrot yüzeyi ile korozyon sıvısının etkileşimi sonucunda elektrot yüzeyinde bir çift tabaka oluşur. Elektrot yüzeyine yapışık olan bu çift tabaka elektrot yüzeyindeki porlar, bozukluklar nedeniyle tam olarak ideal bir kapasitör gibi davranmaz (Jamesh ve ark., 2012). Bu nedenle eşdeğer devrede kapasitör yerine idealden sapmayı da temsil eden sabit faz elemanları QPE veya CPE kullanılır. Eşdeğer devre hesaplamalarında çeşitli bilgisayar yazılımları yardımıyla EIS sonuçları modellenerek eşdeğer devre elemanlarının değerleri hesaplanır. Hesaplanan değerlerden özellikle R_p değeri hidroksiapatit kaplamanın SBF içerisindeki korozyon direncini gösterir (Drevet ve ark., 2012). Bu tez çalışmasında eşdeğer devre hesaplamalarında ZView yazılımı kullanılmıştır.

3.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

SEM malzemelerin nanometre seviyesindeki görüntülerini elde ederek yüzeyin detaylı incelenmesini sağlayan kuantum mekaniği ilkeleri ile çalışan bir mikroskoptur. Elektron mikroskobunda yüksek enerjilere çıkarılmış elektronların malzeme yüzeyi ile etkileşimi sonucunda yüzeyden yansıyan elektronlara ait verilerin toplanarak SEM cihazı ile işlenmesi sonucu mikroskop görüntüleri elde edilir. Günümüzde birçok malzemenin on binlere kat büyütülmüş yüzey görüntüleri SEM analizi ile rahatlıkla elde edilebilmektedir (Karpuz, 2011).

Şekil 3.26.' da SEM cihazının çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir. Elektron kaynağından çıkan elektron demeti anottan ve manyetik lensten geçerek doğrusal ve yoğun bir hale gelir. Yönlendirici bobinlerle numune üzerine odaklanan

elektron demetinden geri yansıyan ışınlar dedektörlerce yakalanır ve işlenerek görüntü haline getirilir.

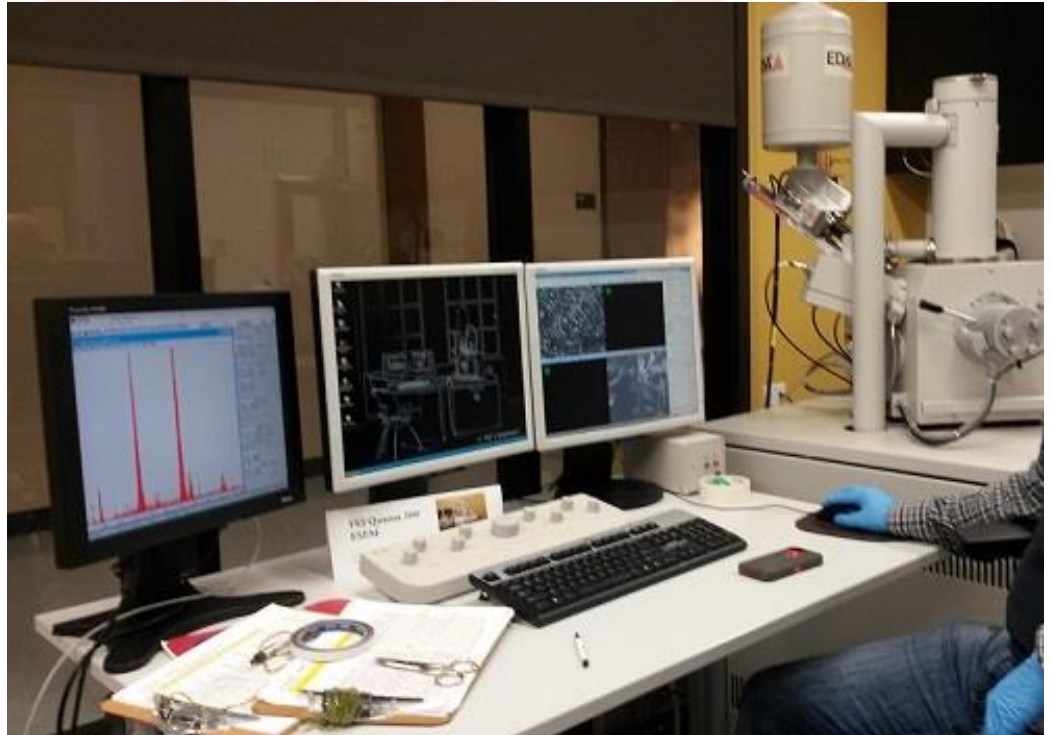


Şekil 3.26. SEM cihazının çalışma şeması (Şema: Iowa State University)

SEM analizi sayesinde üretilen hidroksiapatit kaplamaların homojenliği, düzgünlüğü, kristal yerleşimi, porlu yapısı gibi yüzey morfolojisine ait detaylı bilgiler elde edilebilmektedir. Bu tez çalışmasında analiz bedelleri 10640 nolu MKU BAP projesi tarafından finanse edilen Mustafa Kemal Üniversitesi (MKU) Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesindeki JEOL JSM -5500LV model SEM cihazı (Şekil 3.27.) ve UNT ileri araştırma ve teknoloji merkezindeki (CART) FEI Quanta 200 ESEM model SEM cihazı (Şekil 3.28.) kullanılmıştır.



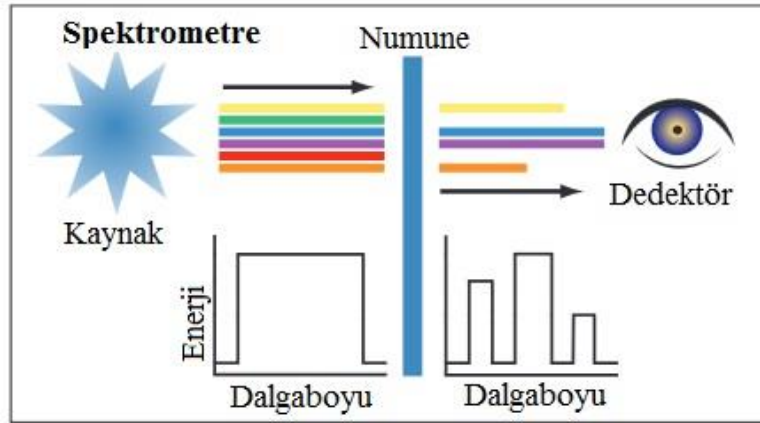
Şekil 3.27. MKU Merkezi Araştırma Lab. bünyesindeki SEM cihazı



Şekil 3.28. UNT-CART bünyesindeki SEM cihazı

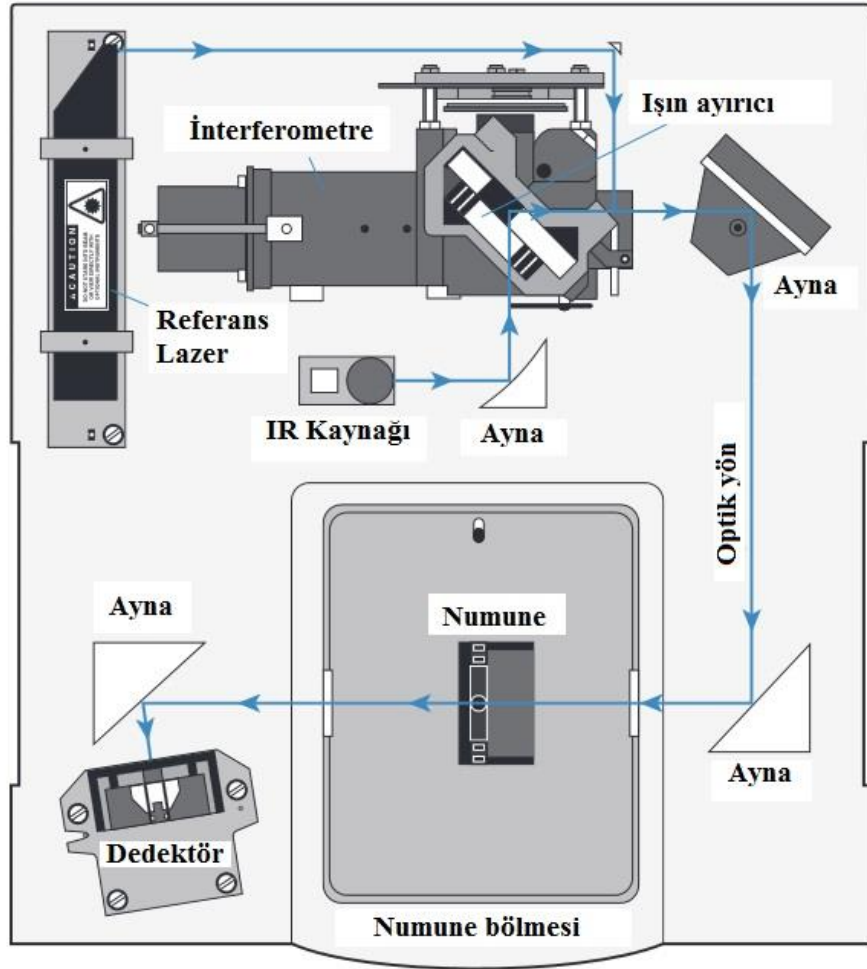
3.9. FTIR Analizi

Açılımı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) olan FTIR sıklıkla tercih edilen bir kızılötesi spektrometre analizidir. Numuneye gönderilen Kızılötesi (IR) ışının bir kısmı numune tarafından emilirken kalan kısmı ise farklı (dönüşmüş) bir ışın olarak iletilir. Böylece Şekil 3.29.’ da görüldüğü gibi kaynaktan çıkan IR ışın emilen ve iletilen olmak üzere ikiye ayrılmış olur.



Şekil 3.29. İletilen IR ışının numuneye bağlı olarak dönüşümü (Şema: Thermo Scientific)

Işının emilen kısmı numunenin atomik bağlarının titreşim frekansına, dolayısıyla kimyasal yapısına bağlı olarak farklılık gösterir. Böylece iletilen ışında numuneye has bir şekilde farklılaşmış olur ve numunenin moleküler ve kimyasal yapısı hakkında bilgi verir. Şekil 3.30.’ da FTIR çalışma prensibi ayrıntılı şekilde şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.30. FTIR cihazının çalışma prensibi (Şema: Thermo Scientific)

Üretilen hidroksiapatit kaplamaların FTIR analizleri UNT bünyesindeki PerkinElmer Spectrum One model FTIR cihazının ATR (Attenuated total reflectance) modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.31.' de kullanılan FTIR cihazının görüntüsü verilmektedir. FTIR analizi için CoCrMo üzerindeki hidroksiapatit kaplamalar toz halinde kazınarak ATR ünitesindeki kristal üzerine yerleştirmiştir. Analizler $450 - 5000 \text{ cm}^{-1}$ dalgaboyu aralığında numune başına 16 tarama yapılarak gerçekleştirilmiştir. FTIR analizlerinde hidroksiapatit yapısındaki fosfat ve hidroksit gruplarına ait O-P-O ve O-H bağlarının asimetrik ve simetrik titreşim sinyalleri elde edilerek üretilen kaplamanın kimyasal yapısı incelenmiş olur.



Şekil 3.31. Analizlerde kullanılan PerkinElmer Spectrum One FTIR cihazı

3.10. Bilgisayar Destekli Modelleme, Optimizasyon ve Yapay Zeka Yöntemleri

Bu tez çalışmasında çeşitli modelleme, optimizasyon, simülasyon ve yapay zeka uygulamaları kullanılmıştır. Optimizasyon bir süreç içerisinde belirlenen çıktılar (tepkiler) için bağımsız parametrelerin (değişkenlerin) birbirleriyle etkileşimleri ve çıktılarına etkilerinin değerlendirilerek (modelleyerek) en uygun değişken değerlerinin uygulanması olarak açıklanabilir (Maral, 2012). Optimizasyon süreci genelde belirlenen bir çıktı değerinin maksimize veya minimize edilmesi yönünde gerçekleşmektedir.

Elde edilen çıktı verilerinin birçok değişkene bağlı olarak elde edildiği durumlarda veri değerlendirme metodlarının kullanılması değişkenlerin çıktı üzerindeki etkilerinin araştırılması açısından zorunludur. Bu metodlardan biri olan kemometrik yöntemler kimya alanında uzun yıllardır yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Kimyasal verilerin bilgisayar, istatistik ve matematiksel tekniklerle incelenmesi kemometri olarak tanımlanabilir (Yücel, 2008).

İstenen özelliklere sahip malzeme üretimi için deneysel parametrelerin optimizasyonunda klasik yöntemler çoğu zaman yetersiz olmaktadır. Klasik yöntemlerle yapılan optimizasyonda deney parametrelerinin biri değiştirilirken diğer parametreler sabit tutulmaktadır. Bu şekilde uygulanan bir optimizasyon çalışmasında bir parametrenin diğer parametrelerle olan ilişkisi göz ardı edilmekte ve bu etkileşimin

sonucu hesaplanamamaktadır (Brereton, 2003).

Değişkenlerin yani parametrelerin birbirinden bağımsız olması durumunda geçerli olan klasik yöntem aynı zamanda fazla deney sayısına ihtiyaç duyarak zaman ve sarf malzeme açısından maliyetli olmaktadır. Birçok kimyasal uygulama gibi elektrodpozisyon yönteminde de parametreler bağımsız olmayıp karşılıklı olarak etkilenmektedir. Mesela deneysel olarak uygunluğu belirlenen bir sıcaklık değeri farklı bir pH değeri ile uygulandığında olumsuz sonuç verebilmektedir. Bunun nedeni pH ve sıcaklık parametrelerinin bağımsız olmayıp karşılıklı etkileşmesindendir (Brereton, 2003). Yanıt Yüzey Analizi (RSM) gibi kemometrik yöntemlerde aynı anda birden fazla deney parametresi incelenebilmekte ve bu parametrelerin karşılıklı etkileşimi hesaplanabilmektedir. Kemometri kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmalarında farklı parametrelerin aynı anda planlı bir şekilde incelenebilmesi için deneysel tasarımlar oluşturulur. Deneylerdeki hata oranları, modelden istenen başarı derecesi ve deneysel sınırlamalar gibi faktörlere bağlı olarak bu deneysel tasarımlardaki deney sayısı farklılık gösterir (Brereton, 2003).

Modelleme ve yapay zeka uygulamaları bilgisayara insana has düşünme, fikir yürütme, geçmiş sonuçlardan çıkarım yapma, tahminde bulunma, algılama gibi üst düzey fonksiyonları gerçekleştirebilme yeteneği kazandıran uygulamalardır (Dreyfus, 2005).

Bu tez çalışmasında yukarda bahsedilen uygulamalardan deneysel dizayn ve modelleme yöntemi olarak COMSOL Multiphysics, Yanıt Yüzey Analizi (Response Surface Methodology) tekniği, CCD, yapay zeka uygulaması olarak da Yapay Sinir Ağları (ANN) uygulamaları kullanılmıştır. Bu uygulamaların seçilmiş olmasının nedeni metalik implantlara hidroksiapatit kaplanması sırasında uygulanan birçok farklı üretim parametreleri ve üretim sonucunda ortaya çıkan hidroksiapatit kaplamaya ait verilerin işlenerek anlamlı bir sonuç çıkarılmasında kullanılabilecek uygulamalar olmalarıdır.

3.10.1. COMSOL Multiphysics

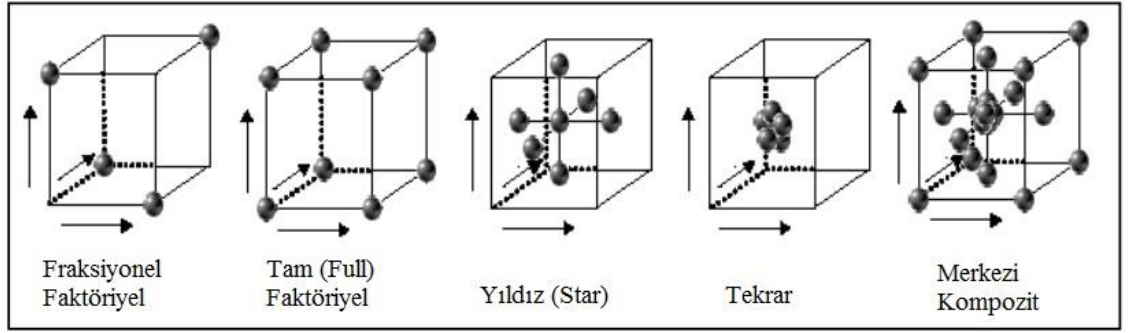
COMSOL Multiphysics çeşitli fiziksel ve kimyasal süreçlerin içerisine yerleştirildiği bir paket programdır. COMSOL yazılımı birçok mühendislik uygulamasının modellenmesi ve simülasyonunda başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. COMSOL programı ile gerekli fiziksel veya kimyasal ortamların deney şartları ile

doğru bir kere oluşturduktan sonra deneysel ortamın simülasyonu mümkün olabilmektedir. Sonrasında hazırlanan simülasyon ile farklı koşullar için öngörme ve tahmin yapılabilmektedir. Bu çalışmada COMSOL Multiphysics 5.0 yazılımının elektrokimyasal analizlerle ilgili modülleri kullanılarak korozyon analizi ortamının simülasyonu yapılmıştır.

3.10.2. Yanıt Yüzey Analizi (RSM) Yöntemi

RSM yöntemi son yıllarda deneysel parametrelerin optimizasyonunda yayın olarak kullanılan bir yöntemdir. Klasik optimizasyon yöntemlerinde bir değişkenin incelenmesi sırasında diğer değişkenler sabit tutulur. Aynı anda tepki değerlerine etki eden tüm parametrelerin farklı seviyelerden etkisinin araştırılması ve tespit edilmesi klasik optimizasyon tekniği ile mümkün değildir (Sabuncu, 2014). Özellikle kimya olmak üzere birçok alanda deneysel süreçler kompleks, deneysel değişkenler bağımsız değil kemometrik deyimle birbiri ile etkileşmektedir (Brereton, 2003). İlk olarak 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilen RSM yöntemi genellikle $X_1, X_2, \dots, X_k$ şeklinde gösterilen çok sayıda değişken ile y ile gösterilen tepki (çıktı) değerleri arasındaki ilişkiyi fonksiyonel olarak ifade etmek için matematiksel ve istatistiksel tekniklerin kullanıldığı bir yöntemdir (Sabuncu, 2014). RSM modellemesinde uygulanacak deney planı çeşitli dizaynlar kullanılarak oluşturulabilir. Deney planının kaç deneyi içereceği deney şartlarına bağlı olarak değişir. Deney sayısını arttırmanın modelin tahmin yeteneğini arttıracakı kesindir ancak artan deney sayısının artan maliyet, daha fazla zaman ve çaba gerektirmesi gibi dezavantajları vardır. Bu nedenle oluşturulacak deney dizaynının türü ve sayısı belirlenirken yukarıda sayılan parametrelerin arasında bir denge oluşturulmalıdır (Brereton, 2003).

Deneysel dizaynın tasarlanmasında incelenecek parametre sayısı ve inceleme derecesi önemlidir. Deney parametrelerini (faktörlerini) farklı derecelerde inceleyen çeşitli dizaynlar vardır. Merkezi kompozit dizaynlar (CCD) fraksiyonel faktöriyel dizayn, tam (full) faktöriyel dizayn, yıldız (star) dizayn ve merkezi tekrar dizaynlarının bileşiminden oluşmaktadır (Yücel, 2008). Şekil 3.32.' de deneysel dizaynlar gösterilmektedir.



Şekil 3.32. Merkezi kompozit dizayn noktalarının (her eksen ayrı bir deney parametresini temsil etmektedir) şematik gösterimi (Yücel, 2008).

Bu tez çalışmasında matematiksel RSM modeli olarak 2. dereceden polinomial eşitlik kullanılmıştır. Eşitliğin katsayılarının hesaplanmasıyla model denklemi elde edilmiş olmaktadır. Eşitliğin türevinin alınmasıyla incelenen parametrelerin optimum koşulları belirlenmiş olur.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 \quad (3.4)$$

Denklemden Y çıktı (tepki) değerini, X_1 , X_2 ve X_3 ise faktörleri yani 3 farklı deney parametresini temsil etmektedir. Denklemden sabitlerden b_0 denge sabiti; b_1 , b_2 ve b_3 lineer etki sabitleri; b_{11} , b_{22} ve b_{33} karesel etki sabitleri; b_{12} , b_{13} ve b_{23} etkileşim sabitleridir.

Bu tezde CCD ve RSM ile yapılan deneysel optimizasyon çalışmasını aşağıdaki adımlarla özetlemek mümkündür:

- Problemin ve çıktı değer(ler)inin tespiti
- Test deneyleri ve literatür taraması ile deneysel parametrelerin (değişkenlerin) uygulanabilir aralık değerleri ile belirlenmesi
- Deneysel planın CCD ile dizaynı
- Plandaki deneylerin gerçekleştirilmesi
- Analizlerle çıktı değerlerine ait verilerin toplanması
- Çıktı verilerinin işlenerek RSM modelinin oluşturulması
- Doğrulama deney(ler)i ile RSM modelinin kontrolü
- Optimizasyonun sonuçlandırılması ve yorum

3.10.3. Yapay Sinir Ağları (ANN)

Fen bilimleri ve sosyal bilimlerin bir çok uygulama alanlarında karşılaşılan çoğu problem, doğrusal veya doğrusal olmayan optimizasyon problemi olarak modellenebilmektedir. Uygulamadaki problemlerin büyük bir bölümü doğrusal olmayan bir yapıya sahiptir. Doğrusal olmayan problemlerin çözümüne yönelik olarak geliştirilmiş birçok teknik bulunmaktadır. Özellikle değişken sayısına ve veri tiplerine bağlı olarak problemlerin zorluk dereceleri de farklılık göstermektedir. Bu tip problemlerin klasik yöntemlerle çözümü çoğunlukla yetersiz kalmaktadır. Yapay Sinir Ağları (ANN) gibi yapay zeka uygulamaları sayesinde, bu tip problemler hızlı bir şekilde çözümlenebilmektedir (Kesintürk, 2006).

Yapay sinir ağlarının en önemli özelliklerinden biri karmaşık ve çoklu giriş ve çıkışları olan sistemleri modelleyebilmesidir. Yapay sinir ağları yapısı beyin içerisindeki doğal nöronların arasındaki etkileşmeyi taklit eden bir yapıda olduğundan insan beyni davranışlarına benzer davranışlar sergilemesi beklenmektedir (Karataş, 2011).

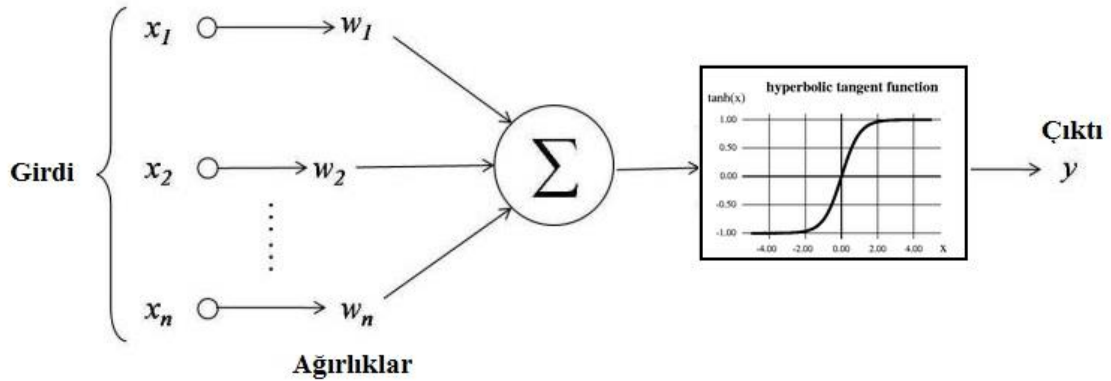
ANN insan beyninin özelliklerinden olan öğrenme ve öğrenilen bilgiler arasında anlamlı bir ilişki kurularak yeni bilgiler türetebilme yeteneğini sergilemektedir. Çözümü oldukça karmaşık çok sayıda sayısal veri içeren problemleri çözebilen ANN birçok bilim ve mühendislik alanında uygulanmaktadır (Yılmaz, 2012). Malzemenin özelliklerinin üretim şartlarına bağlı olarak farklılık gösterdiği ince film gibi malzemelerin karakterizasyonunda yapay zeka uygulamalarının kullanıldığı birçok çalışma yapılmıştır (Cui ve ark., 2006; Karakoca, 2009; Yılmaz, 2012; Karahan ve Özdemir, 2015). Bu çalışmalarda malzemenin özellikleri ile üretim parametreleri arasındaki etkileşim incelenerek malzeme özelliklerini ifade eden bilinen bağıntıların dışında yeni bağıntılar ortaya konulmuştur.

Uzun yıllardır yaygın olarak kullanılan yapay zeka uygulamalarından olan ANN, beyindeki nöronların çalışma prensibini taklit eden bir algoritmaya sahiptir. ANN ile veri işlerken her bir nöron girdi verilerinin toplamının bir fonksiyonu olarak çıktı değeri üretir (Kutlu, 2010). Bu fonksiyon şu şekilde gösterilebilir:

$$y_i = f(\sum_{i=1}^N x_i w_i) \quad (3.5)$$

Denklemde w_i ağırlıkları, x_i girdi değerlerini, $f(.)$ aktivasyon fonksiyonunu ve y_i i.

birimin çıktı değerini göstermektedir. Birçok farklı aktivasyon fonksiyonu bulunmakla birlikte çoğunlukla sigmoid veya hiperbolik tanjant fonksiyonları kullanılmaktadır (Kutlu, 2010). Bu çalışmada incelenen çeşitli aktivasyon fonksiyonları içerisinde en uygun olarak hiperbolik tanjant fonksiyonu seçilmiştir. Şekil 3.33’ de ANN’ de kullanılan yapay nöronun şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.33. ANN’ de kullanılan yapay nöronun çalışma şeması

Bu tez çalışmasında verilerin ANN modellemesi için NeuroSolutions 5.03 yazılımı kullanılmıştır. Bu yazılımda kullanılan farklı ANN topolojilerinden bazıları şunlardır:

- Multilayer Perceptron (MLP)
- Generalized Feed Forward
- Modular Neural Network
- Jordan/Elman Network
- Principal Component Analysis (PCA)
- RBF/GRNN/PNN Network

MLP modeli NN modellemesinde kullanılan en genel modellerden biridir (Kutlu, 2010). Geribeslemeli algoritmayla çalışan çok katmanlı ileri beslemeli yapay sinir ağı modelidir. Danışmanlı öğrenme yapısındaki bu modelde girdi ve çıktı katmanının arasında bir ya da birden fazla gizli katman bulunabilir (Özdemir, 2010). Kolay kullanımı, girdi/çıkı değerlerini haritalamadaki başarısı başlıca avantajlarındandır. Sonraki üç model: Generalized Feed Forward, Modular Neural Network ve

Jordan/Elman Network prensip olarak MLP ile aynı ancak bazı farklılıklara sahip modellerdir. Generalized Feed Forward modelinde MLP modelindeki bağlantıların bir ya da daha fazla katmanlar üzerinden sıçrayabildiği bir modeldir. Modular Neural Network ise MLP' nin özel bir türü olup, bu modelde birbirine paralel birkaç MLP kullanılır ve sonuçlar birleştirilir. Jordan/Elman Network işlemci elemanlarının geçmiş olayları hatırlayabildiği birimlerin kullanıldığı MLP modelidir.

PCA modeli danışmanlı ve danışmansız öğrenme stratejilerinin birlikte kullanıldığı bir modeldir. Lineer bir danışmansız öğrenme stratejisi girdi değerleri arasındaki doğrulanmamış ilişkileri inceleyip, sonrasında bu veriler MLP kullanılarak lineer olmayan sınıflandırması yapılır.

RBF (Radial Basis Function) Radyal tabanlı fonksiyonların uygulandığı lineer olmayan hibrit bir modeldir. RBF' de hem danışmanlı hem danışmansız öğrenme stratejileri uygulanmaktadır. Bu modeldeki gizli katmanda MLP' de kullanılan standart sigmoid fonksiyonu yerine gaussian transfer fonksiyonları kullanılır.

NeuroSolutions yazılımında model istatistiğinde kullanılan bazı terimler şunlardır:

- **MSE (Mean squared error):** Karesel ortalama hata olup model verileri ile istenen çıktı değerleri arasındaki farkı gösterir.
- **NMSE (Normalized squared error):** Normalize edilmiş karesel ortalama hata yani normalize MSE değeridir.
- **r:** MSE değerleri model verilerinin istenen verilere ne kadar uyduğunu göstermekle birlikte model ve istenen verilerin aynı doğrultuda değer alıp almadığını göstermez. Korelasyon katsayısı (r) bu durumu çözmektedir. Korelasyon katsayısı r , $[-1, +1]$ arasında değer alır. Mesela $r = +1$ mükemmel pozitif lineer uyumu göstermektedir. Model için r^2 değerinin 1' e yakın olması model verilerinin gerçek verilere uyumunu gösterir.
- **% error (hata):** Model ve gerçek veriler arasındaki farkın yüzdelik gösterimi olsada bu terim kolaylıkla yanlış anlaşılacak değerler alabilir. Mesela istenen çıktı değeri 0.1 ve model verisi 0.2 olduğu durumu ele alalım. Aslında burada modelin ürettiği değer istenen değere oldukça yakın iken % hata terimi %100 olur.

- **AIC (Akaike's information criterion):** öğrenme performansı ile network büyüklüğü arasındaki ilişkiyi ölçen bir veridir. Daha iyi bir network için bu terimin olabildiğince küçük olması hedeflenmektedir.

MDL (Rissanen's minimum description length): AIC' ye benzer bir ölçüttü. MDL genellenin seviyesini ölçmek için modelin hataları ile serbestlik derecesi arasındaki ilişkiyi bir araya getirir. Bu terimin de küçük olması beklenir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında CoCrMo (DIN EN ISO 22674) metalik biyomalzemelere elektrodepolama yöntemiyle hidroksiapatit kaplama üretimleri gerçekleştirilmiştir. Kullanılan CoCrMo alaşımların element oranı Çizelge 4.1.' de verilmiştir. Üretim parametrelerinin hidroksiapatit kaplamaların korozyon performansına, kimyasal ve morfolojik özelliklerine etkisi çeşitli yazılımlar ile modellenerek incelenmiş ve istenen özelliklere sahip kaplamaların üretilmesi için gerekli şartlar araştırılmıştır.

Çalışmalar süresince farklı elektrodepolama parametreleri altında üretilen hidroksiapatit kaplamaların korozyon performansı elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve potansiyometrik polarizasyon (TAFEL) yöntemleri ile; morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile; kimyasal yapısı Fourier Transform (FTIR) tekniği ile incelenmiştir. Kaplamaların korozyon performansına ait veriler COMSOL, RSM ve ANN modelleme çalışmalarında kullanılmıştır.

Çizelge 4.1. CoCrMo alaşımların element oranları (%) (Dentaurum, Germany)

Co	Cr	Mo	W	Si
58.3	32	6.5	1.5	1

4.1. Farklı pH Değerlerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların COMSOL Multiphysics Yazılımı ile Korozyon Analizlerinin Modellenmesi

Bu çalışmada elektrokaplamaı etkileyen önemli faktörlerden biri olan elektrolit pH' ındaki değişimin kaplama özelliklerine etkisi incelenmiştir. Farklı pH değerlerinde 8 ayrı hidroksiapatit kaplama üretilmiş ve SBF içerisinde EIS ve TAFEL analizleri ile korozyon özellikleri incelenmiştir. Üretilen hidroksiapatitin kimyasal özellikleri FTIR, yüzey morfolojisi SEM ile incelenmiştir. EIS analizlerinden elde edilen sonuçlar COMSOL Multiphysics 5.0 yazılımı ile modellenmiştir (Coşkun ve ark., 2015).

4.1.1. Farklı pH Değerlerinde Hidroksiapatit Kaplamaların Üretilmesi

Bu çalışmada pH değerleri 4.5 ile 6.3 arasında değişen 8 farklı elektrolit sıvısı kullanılarak hidroksiapatit kaplamalar üretildi. Seçilen bu pH aralığı önceki çalışmalar ve gerçekleştirilen test deneylerinden elde edildi. CoCrMo biyomalzemeler yüzeyinde

0.5 cm² alan açıkta kalacak şekilde epoksi içerisine yerleştirildi. Epoksi kullanımı kaplanan yüzeylerin tüm numuneler için aynı olmasını ve dolayısıyla kaplama deneylerinin aynı şartlarda gerçekleşmesini sağlamaktadır. Kaplanacak yüzeyler farklı numaralarda SiC zımpara kağıdı ile parlak bir yüzey elde edilene kadar zımparalandı. Sonrasında sırasıyla aseton ve etanol ile temizlendi. Yüzeydeki oksit tabaka 1 M HCl ve %10 HF çözeltileri ile temizlendi. En son olarak saf su ile yıkandı ve kurumaya bırakılarak kaplamaya hazır hale getirildi.

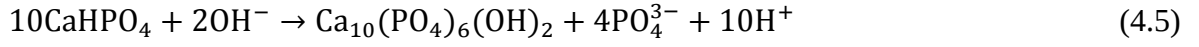
Elektrolit içeriği ve kaplama deneylerinin detayları Çizelge 4.2.' de gösterilmiştir. Her bir kaplama deneyi için kalsiyum kaynağı olarak 0.042 M Ca(NO₃)₂.4H₂O ve fosfat kaynağı olarak 0.025 M NH₄H₂PO₄ içeren 50 ml elektrolit hazırlandı. Hidrojen gazı (H₂) çıkışının kaplama üretimine olumsuz etkisinin önlenmesi için her bir elektrolite 0.15 g/l %30 luk H₂O₂ çözeltisi eklendi Elektrolitler saf su kullanılarak hazırlandı. Kaplama deneyleri oda sıcaklığında (20 °C) ve 30 dk sürede tamamlandı. Deneyler üç elektrotlu sistemde potansiyostatik olarak -2.4 V sabit potansiyel uygulanarak gerçekleştirildi. CoCrMo alaşımlar çalışma elektrotu, platin levha ise karşıt elektrot olarak kullanıldı. Elektrolitlerin pH değerlerinin ayarlanmasında nitrik asit (HNO₃) ve amonyum hidroksit (NH₄OH) kullanıldı. Elektrolit sıvısının homojen kalması için elektrolitler kaplama deneyleri boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Deneylerin sonunda CoCrMo yüzeyindeki kalıntı sıvılar saf su ile yıkanarak temizlendi ve üretilen kaplamalar açık havada kurumaya bırakıldı.

Çizelge 4.2. Farklı pH değerlerindeki kaplama deneylerine ait parametreler

Elektrolit içeriği			Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Potansiyel (V)	pH
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O (M)	NH ₄ H ₂ PO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (g/l)				
0.042	0.025	0.15	20	30	-2.4	4.5 - 6.3

Elektrokimyasal yöntemle hidroksiapatit kaplamaların aşağıda verilen reaksiyonlarla gerçekleşmektedir: (Zhang ve ark., 2006; Drevet ve ark., 2013)





(4.1) ve (4.2) reaksiyonlarında hidrojen peroksit ve suyun indirgenmesi gerçekleşmektedir. (4.1) ve (4.2) reaksiyonlarından ortaya çıkan OH iyonları katot civarında elektrolit pH' ının artmasına yol açar. Bu pH artışı reaksiyon (4.3) deki asit baz tepkimesini meydana getirir. Son olarak (4.4) ve (4.5) reaksiyonlarında elektrot (implant) yüzeyinde Ca^{2+} ve HPO_4^{2-} iyonlarından kalsiyum fosfat ve hidroksiapatit oluşumu gerçekleşir.

4.1.2. Farklı pH Değerlerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların EIS Analizleri

Üretilen hidroksiapatit kaplamaların SBF içerisindeki korozyon direnci (EIS tekniği ile incelenmiştir. Analizler potansiyostat cihazı (CH Instruments Electrochemical analyzer) kullanılarak 3 elektrotlu sistemle gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak sırasıyla hidroksiapatit kaplı CoCrMo alaşımlar, platin tel ve Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Laboratuvarda hazırlanan SBF' nin içeriği Çizelge 4.3.' de verilmiştir.

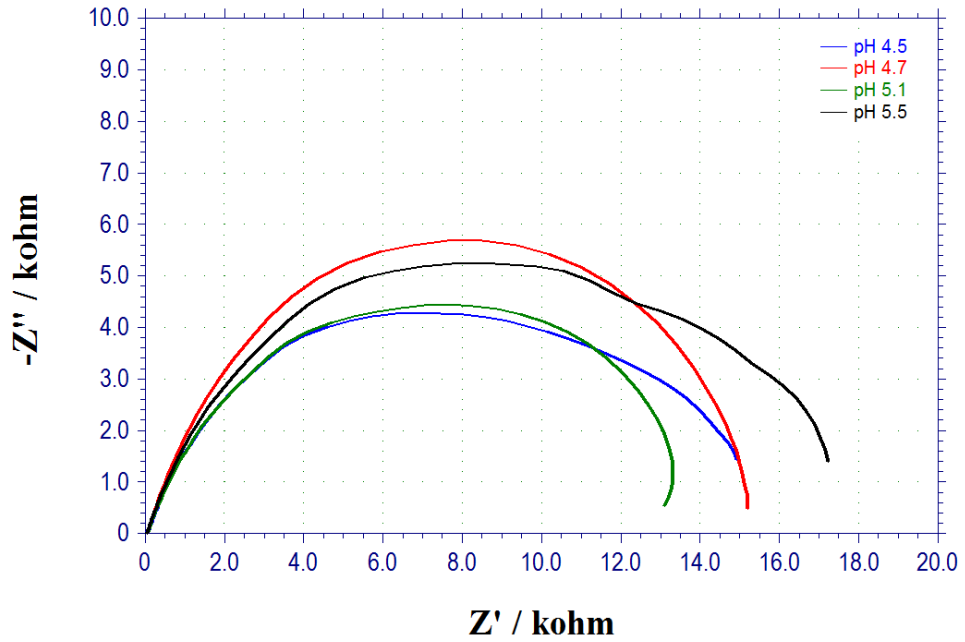
Çizelge 4.3. Sentetik vücut sıvısı (SBF) içeriği

İçerik	Konsantrasyon (g/l)
NaCl	6.5
KCl	0.42
CaCl ₂	0.25
NaHCO ₃	Gerektiği kadar

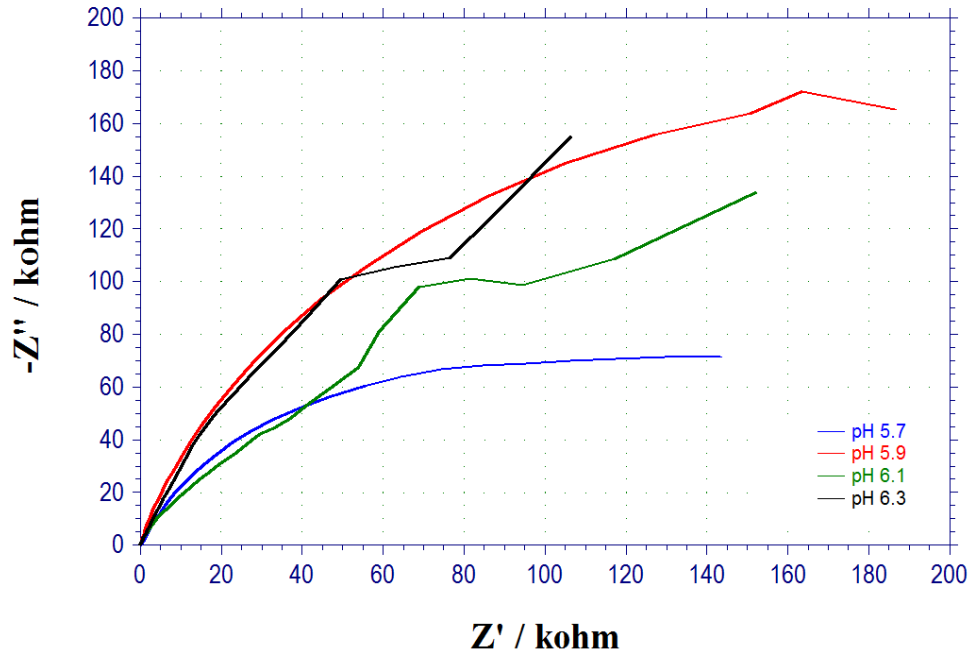
SBF' nin pH değeri vücut sıvısı ile aynı olacak şekilde NaHCO₃ kullanılarak 7.4 değerine ayarlanmıştır. Tüm korozyon deneyleri boyunca SBF' nin sıcaklığı vücut sıcaklığı olan 37 °C ± 2 değerinde sabit tutulmuştur.

EIS analizleri 10⁻²-10⁵ Hz frekans aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Sinyal gerilimi olarak ΔE=10 mV uygulanmıştır. EIS analizleri sonucunda Nyquist ve Bode grafikleri elde edilmiştir. Nyquist eğrilerine bakıldığında kaplama/çözelti ara yüzeyine

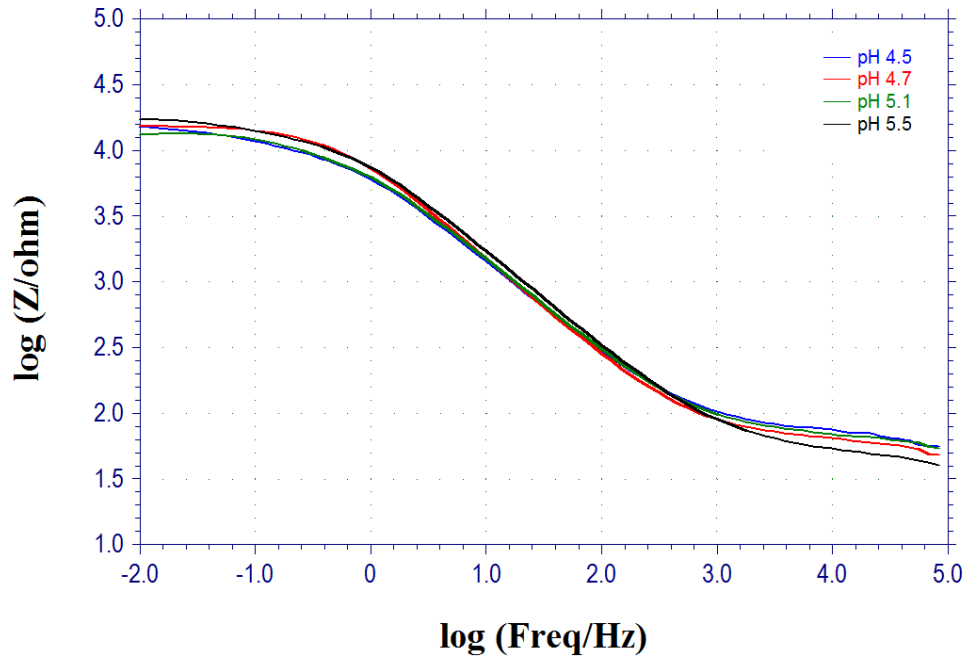
karşılık gelen yarım dairesel kısmın oluştuğu görülmektedir. Bu yarım dairenin çapının artması korozyon direncinin artmış olmasına işaret etmektedir (Song ve ark., 2008). Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.' de görüldüğü gibi elektrolit pH değeri 4.5 den 6.3 değerine doğru arttıkça yarım daire çapınca artış gözlenmiş, artan pH değeri ile birlikte hidroksiapatit kaplamaların korozyon direnci artmıştır. Bode eğrilerinde ise yüksek frekans bölgesindeki empedans değeri çözelti direnci R_s ' ye işaret ederken, düşük frekans bölgesindeki empedans değeri ise hidroksiapatit kaplamaların korozyon direnci R_p ' ye işaret etmektedir. Şekil 4.3. ve 4.4.' de görüldüğü gibi artan pH değerlerinde düşük frekans bölgesindeki empedans değerinde artış olması elektrolit pH değerinin artmasıyla kaplamaların korozyon direncinin arttığını göstermektedir.



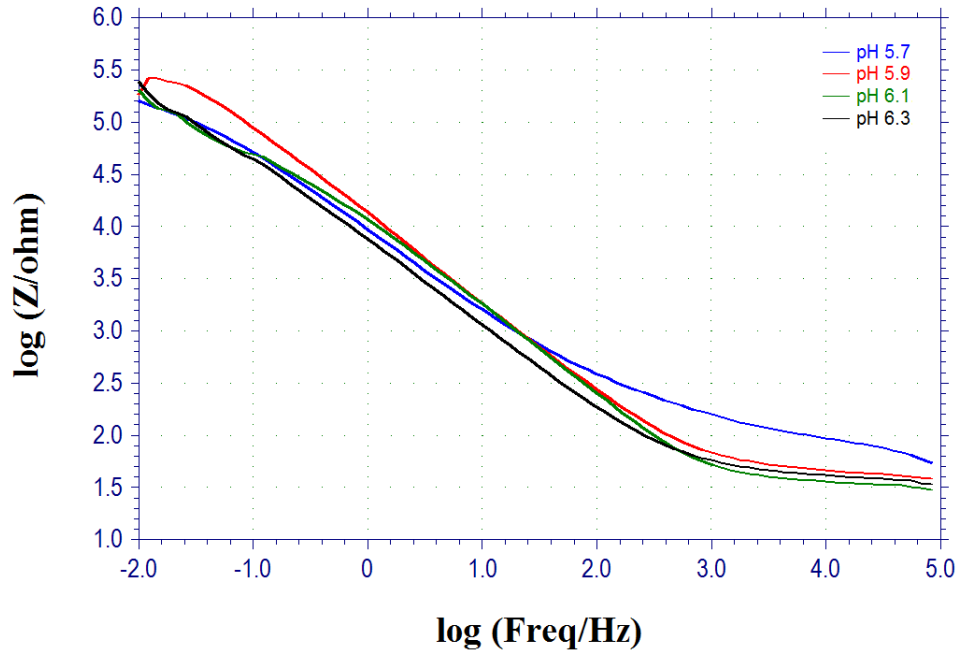
Şekil 4.1. Farklı pH değerlerinde (4.5-5.5) üretilen kaplamaların Nyquist grafikleri



Şekil 4.2. Farklı pH değerlerinde (5.7-6.3) üretilen kaplamalara ait Nyquist grafikleri

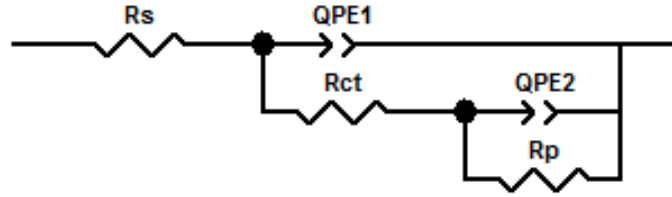


Şekil 4.3. Farklı pH değerlerinde (4.5-5.5) üretilen kaplamaların Bode grafikleri



Şekil 4.4. Farklı pH değerlerinde (5.7-6.3) üretilen kaplamaların Bode grafikleri

EIS analizlerinin daha detaylı incelenmesi amacıyla ZView programı yardımıyla eşdeğer devre modellemesi yapılmıştır. ZView modellemesi deneysel değerlerle oldukça uyumlu olduğu görülmüştür. ZView modellemesinde kullanılan devre Şekil 4.5.' de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. ZView modellemesinde kullanılan eşdeğer devre

Eşdeğer devredeki R_s çözelti direncini, R_{ct} yük transfer direncini, R_p ise polarizasyon yani hidroksiapatit kaplamanın direncini temsil etmektedir (Drevet ve ark., 2012). QPE sabit faz elemanı olup, malzemeye ait ideal olmayan kapasitif etkiyi temsil eden devre elemanıdır. QPE_1 yüzeydeki porlu yapının QPE_2 ise hidroksiapatit kaplamaya ait kapasitif özellikleri temsil etmektedir (Qui ve ark., 2011). Yüzeydeki porlar, kaplamanın sızdırması gibi nedenlerden dolayı kaplamaların kapasitif özellikleri

idealden sapma göstermektedir (Jamesh ve ark., 2012). Eşdeğer devre elemanlarının ZView modellemesi ile hesaplanan değerleri Çizelge 4.4.' de verilmiştir.

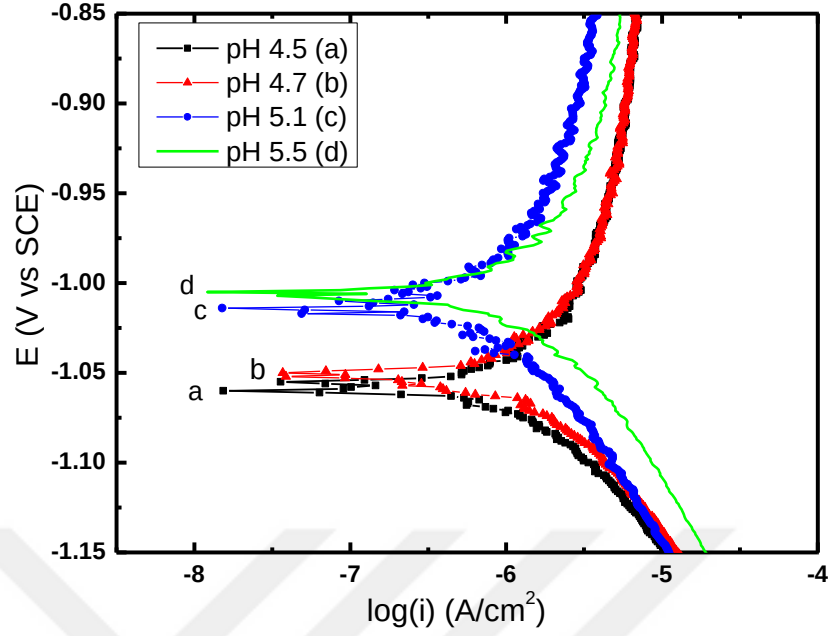
Çizelge 4.4. ZView eşdeğer devre değerleri

pH	$R_s(\Omega)$	QPE_1	QPE_{1-n}	$R_{ct}(\Omega)$	QPE_2	QPE_{2-n}	$R_p(\Omega)$
4.5	9.2907 E-07	1.1912 E-07	0.89678	72.22	7.2094 E-07	0.72781	14555
4.7	4.7219 E-07	8.4299 E-09	0.82174	66.64	1.2998 E-06	0.78173	15811
5.1	1.9905 E-05	8.0215 E-09	0.8664	67.83	7.6324 E-07	0.73674	13880
5.5	7.0932 E-05	4.2878 E-09	0.74696	52.74	6.6458 E-07	0.74185	17021
5.7	9.859	4.6761 E-09	0.66209	131.8	7.8973 E-07	0.75873	234440
5.9	14.75	1.3337 E-08	0.76653	34.5	2.2907 E-06	0.85607	452560
6.1	2.2298 E-06	4.3654 E-10	0.50642	42.69	3.8700 E-06	0.9333	1064100
6.3	6.066 E-06	8.5827 E-10	0.56335	47.35	3.2063 E-06	0.83734	1073800

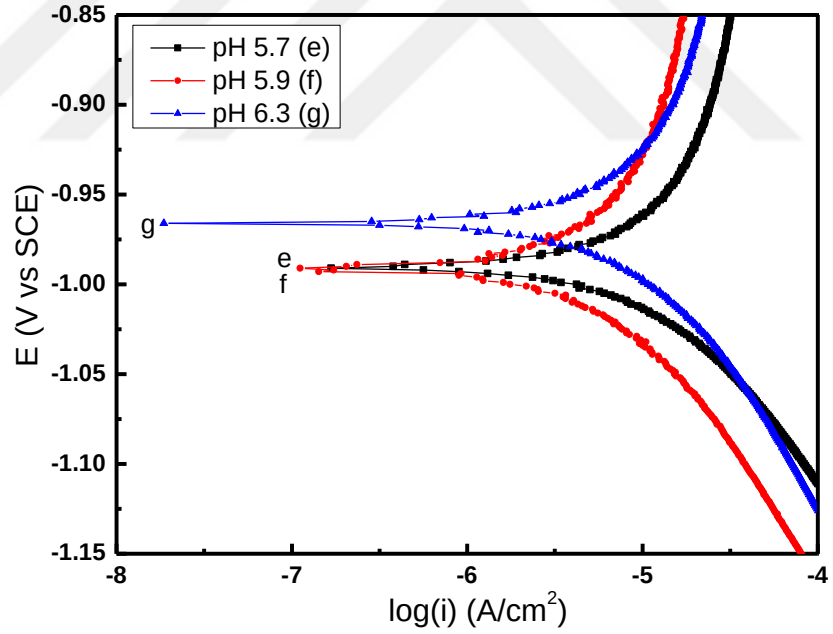
ZView hesaplamalarından da görüldüğü gibi kullanılan elektrolitin pH değerlerindeki artış ile kaplamaların polarizasyon direncinde artış gözlenmiştir. Özellikle pH=6 değerlerinde kaplamaların korozyon direnci değerinde belirgin bir artış görülmektedir. Bu durum Nyquist ve Bode grafikleri ile de doğrulanmıştır. Elektrolit sıvısının pH=6 değerlerine kadar arttırılmasının hidroksiapatit kaplamaların korozyon direncini arttırdığı önceki çalışmalarda da görülmüştür (Shirkhanzadeh, 1998). Çözelti direnci için düşük R_s değerleri ve aynı seviyedeki R_{ct} değerleri ZView analiz sonuçlarının güvenilir olduğunu göstermektedir.

4.1.3. Farklı pH Değerlerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların Potansiyodinamik Polarizasyon (TAFEL) Analizleri

8 farklı pH değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamaların polarizasyon analizleri EIS analizlerinin sonrasında aynı 3 elektrotlu sistem ile gerçekleştirilmiştir. Analizler 2 saniye bekleme 2 mV/s hızda, yani 1 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. TAFEL analizlerinden elde edilen korozyon potansiyeli (E_{corr}) değerleri malzemenin korozyon ortamındaki aktif-pasif davranışı ve kararlılığı hakkında bilgi vermektedir (Gopi ve ark., 2013). Şekiller 4.6. ve Şekil 4.7.' de verilen TAFEL sonuçlarında görüldüğü gibi elektrolit pH'ındaki artış hidroksiapatit kaplamaların E_{corr} değerinde pozitif yönde bir artış oluşturmuştur. E_{corr} değerlerinde bu değişim yüksek pH değerlerinde üretilen hidroksiapatit kaplamaların SBF içerisinde daha kararlı ve daha pasif bir davranış sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.6. Farklı pH değerlerinde (4.5-5.5) üretilen kaplamaların TAFEL eğrileri



Şekil 4.7. Farklı pH değerlerinde (5.7-6.3) üretilen kaplamaların TAFEL eğrileri

4.1.4. EIS Analizlerinin COMSOL Multiphysics Yazılımı ile Modellenmesi

EIS analiz sonuçlarının ZView programı ile modellenerek incelenmesinin yanı sıra bu çalışmada EIS analizlerinin modellenmesinde COMSOL Multiphysics yazılımı da kullanılmıştır. EIS analiz sonuçlarının modellenmesinde ZView yaygın olarak

kullanılan bir program olmakta birlikte çeşitli sınırlamaları vardır. ZView programı modelleme için deney analiz sonuçlarına ihtiyaç duymaktadır. EIS analizi yapılmamış bir malzeme için herhangi bir öngöründe bulunamamakta ve EIS analizi yapılan bir malzeme için farklı koşullarda (sıcaklık, mesafe, test sıvısı içeriği gibi) analiz sonucundaki değişmeyi öngörememektedir. Buna karşın COMSOL Multiphysics ise ZView ile arasında önemli farklar bulunan, özellikle mühendislik, fizik ve kimya uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bir modelleme programıdır. COMSOL programı analiz sonuçlarına ihtiyaç duymamakta, deney şartları bir kere oluşturduktan sonra farklı koşullar için öngörme ve tahmin yapılabilmektedir.

4.1.4.1. Elektrokimyasal COMSOL Modeli

Bu çalışmada elektrokimyasal korozyon analizlerinin modellenmesi için COMSOL yazılımında *1D Elektroanalysis* modülü kullanıldı. Modül korozyon hücresi ve korozyon testi için elektrolit içermektedir. İçerisindeki tuzların varlığıyla sıvı direnci oldukça düşük olduğundan dolayı elektrolit içerisindeki elektrik alan ihmal edilebilir seviyededir. Tepkimedeki tepkiyen ve ürünlerin kimyasal transferi *Transport Properties* bölümünde aşağıdaki reaksiyonla (4.6) ifade edilmiştir:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) \quad (4.6)$$

Elektrokimyasal oksidasyon için akım yoğunluğu da Butler-Volmer tepkimesiyle (4.7) ifade edilmiştir:

$$i_{loc} = nFk_0(c_A \exp\left(\frac{(n-\alpha_c)F\eta}{RT}\right) - c_B \exp\left(\frac{-\alpha_c F\eta}{RT}\right)) \quad (4.7)$$

Burada k_0 tepkime için heterojen oran sabiti, α_c katodik transfer sabiti, η çalışma elektrodundaki aşırı potansiyeli temsil etmektedir. Bu potansiyel uygulanan potansiyel V_{app} ile türlerin (teпкиyen ve ürünler) denge potansiyeli arasındaki farkı (4.8) göstermektedir:

$$\eta = \phi_{s,ext} - E_{eq} \quad (4.8)$$

COMSOL' un *Electrode Surface-boundary conditions* modülünde türlerin akısını ifade etmek için Faraday' ın elektroliz kanunu (4.9) kullanılmaktadır:

$$-n \cdot N_i = \frac{v_i i_{loc}}{nF} \quad (4.9)$$

Model redoks çiftinin denge potansiyeline bağlı olan elektrot potansiyeline harmonik bir pertürbasyon (4.10) uygulamaktadır:

$$\phi_{s,cxt} = E_{eq} + \Delta\phi e^{j\omega t} \quad (4.10)$$

Pertürbasyonun büyüklüğü $\Delta\Phi$, RT/F oranına göre küçük olup, lineer bir Butler-Volmer eşitliğini (4.7) sağlamaktadır. Sistem pertürbasyona lineer olarak cevap vermekte ve aynı frekans değerinde akı ve akım yoğunlukları sinüsoidal pertürbasyona maruz kalmaktadır.

COMSOL' da kullanılan *AC Impedance Stationary* modülü iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısım olan *Stationary* kısmında pertürbasyonun orta potansiyelindeki şartların (4.11) uygulanmasını ifade etmektedir:

$$\nabla \cdot (D_i \nabla c_{i,0}) = 0 \quad (4.11)$$

$c_{i,0}$ 1 mM sabit konsantrasyona eşit olacak şekilde ayarlanmış ve elektrot yüzeyinde orta potansiyele uygulanacak şekilde (4.12) ayarlanmıştır:

$$\phi_{s,cxt} = E_{eq} \quad (4.12)$$

İkinci kısımda, *frequency domain* modülü pertürbasyon için uygulanan frekans aralığında (10^{-2} Hz- 10^5 Hz) çözülür. Her bir durumda sınır eşitliği frekans alanındaki Fick' in 2.kanunu (4.13) ile ifade edilir:

$$j\omega c_{i,1} = \nabla \cdot (D_i \nabla c_{i,1}) \quad (4.13)$$

Eşitlik yüzeydeki $c_{i,1}=0$ ve $\phi_{s,cxt} = \Delta\phi$ için çözülür. EIS analizinin COMSOL yazılımı tarafından modellenmesi yukarıda açıklanan teorik temel kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.1.4.2. COMSOL Model Parametreleri

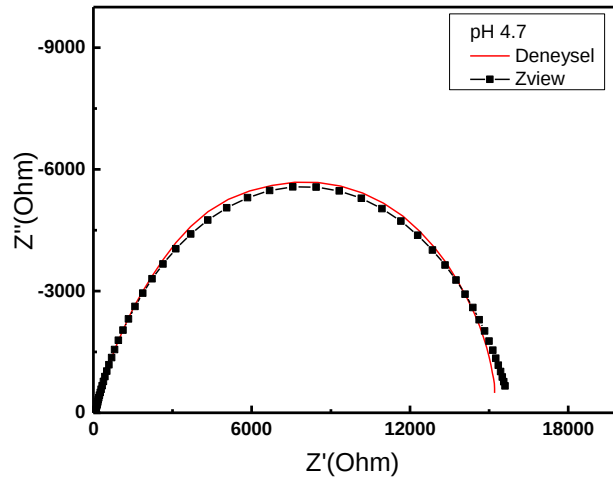
EIS analizlerinde uygulanan birçok deney parametresi gerçekçi bir modelleme

için COMSOL modelinde kullanılmıştır. EIS deneyleri 37 °C sıcaklıkta, 10^{-2} - 10^5 Hz frekans aralığında, $\Delta E=10$ mV pertürbasyon potansiyeli uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Korozyon testi uygulanan hidroksiapatit kaplı elektrot yüzeyi 0.5 cm² alanına sahip ve korozyon hücresindeki elektrotlar arası mesafe 1 cm' dir. Bu deney parametreleri COMSOL modelinde ilgili kısımlarda girdi değeri olarak kullanılmıştır. COMSOL modeline ait parametreler Çizelge 4.5.' de verilmiştir.

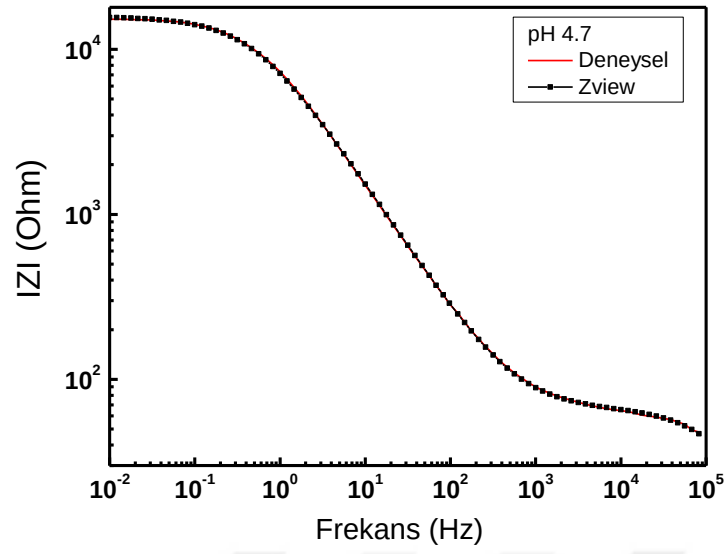
Çizelge 4.5. COMSOL modeli için girdi değerleri

Parametre	Değer	Birim	Tanım
D	1.8 E-6	m ² /s	Difüzyon katsayısı
Vapp	0.1	V	Uygulanan Potansiyel
A_el	5 E -5	m ²	Elektrot yüzey alanı
L_el	0.01	m	Elektrolit genişliği
freq_max	1 E 5	Hz	Maksimum frekans
freq_min	1 E -2	Hz	Minimum frekans
T	310.15 (37)	K (°C)	Sıcaklık

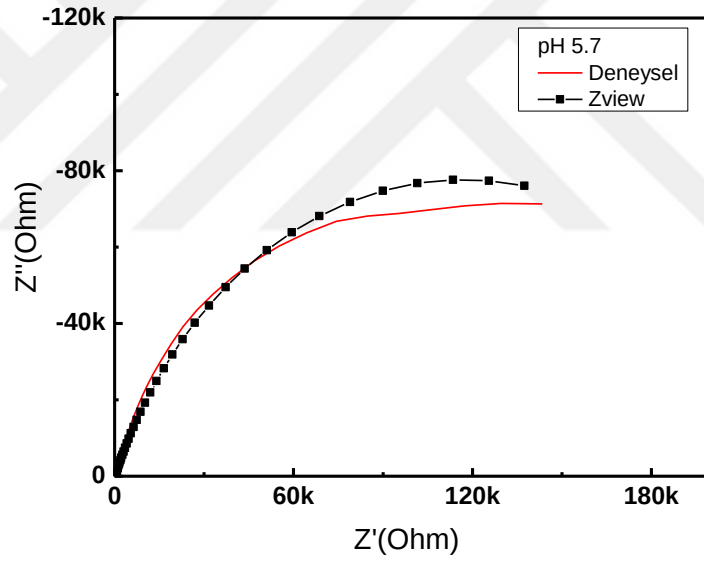
Yapılan modelleme sonunda EIS analiz sonuçlarına oldukça benzer sonuçlar elde edilmiştir. COMSOL modeli ile farklı pH değerlerinde üretilen hidroksiapatit kaplamaların EIS davranışlarının öngörebildiği görülmüştür. Şekiller 4.8. - 4.15.' de pH=4.7 ve pH=5.7 değerlerinde üretilen hidroksiapatit kaplamalara ait EIS, ZView ve COMSOL modelleme sonuçları birlikte verilmiştir.



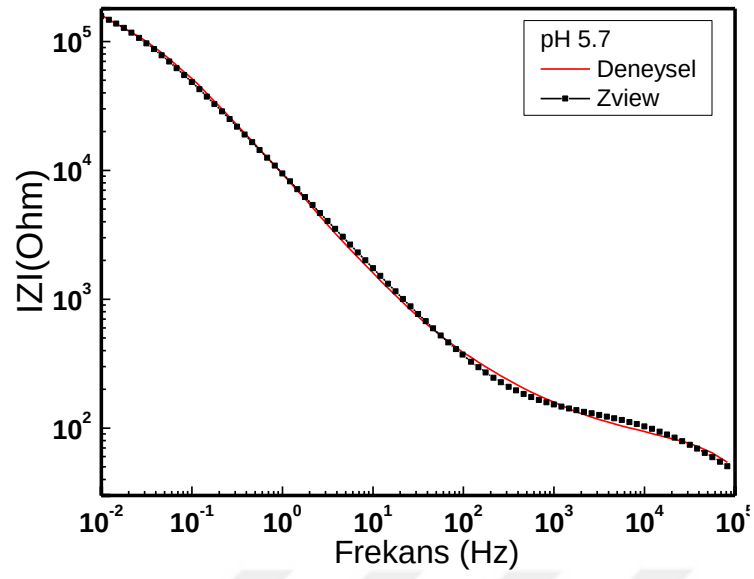
Şekil 4.8. pH=4.7 ile üretilen kaplamanın deneysel ve ZView Nyquist grafiği



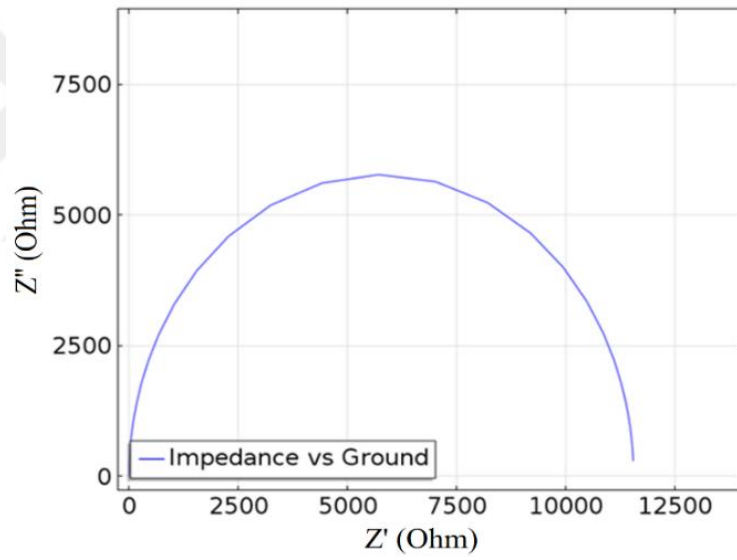
Şekil 4.9. pH=4.7 ile üretilen kaplamanın deneysel ve ZView Bode grafiği



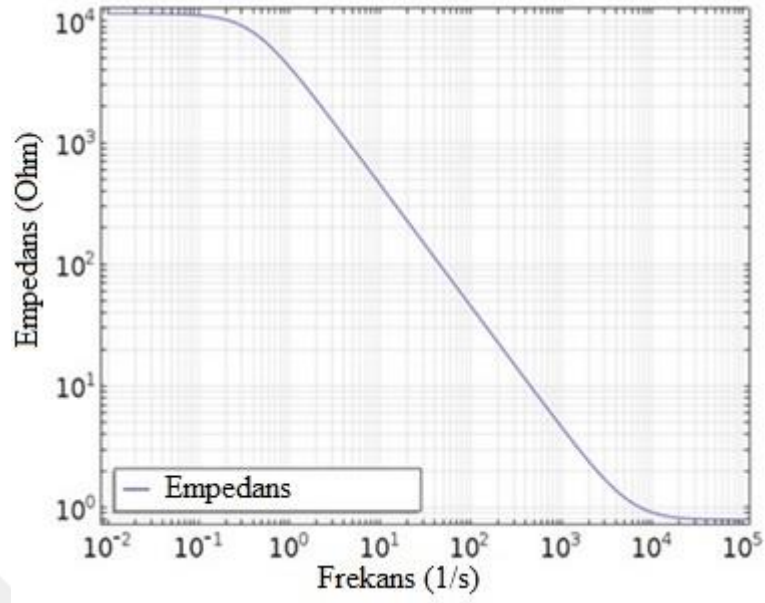
Şekil 4.10. pH=5.7 ile üretilen kaplamanın deneysel ve ZView Nyquist grafiği



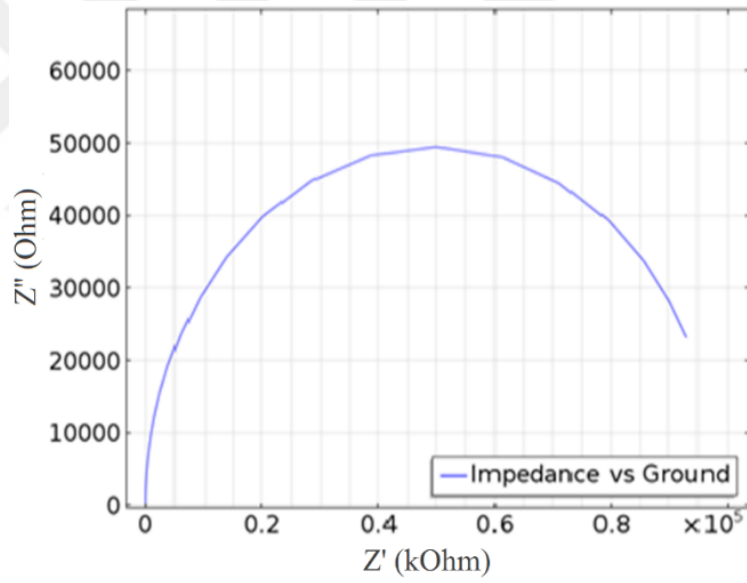
Şekil 4.11. pH=5.7 ile üretilen kaplamanın deneysel ve ZView Bode grafiği



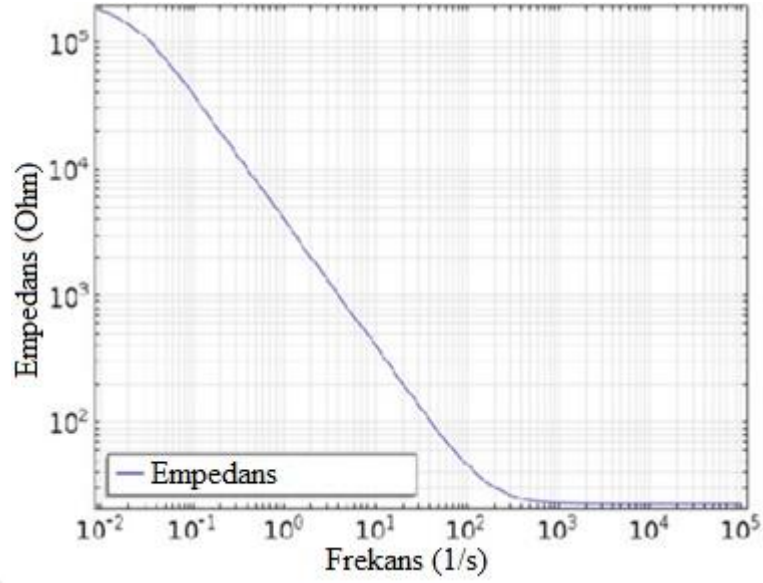
Şekil 4.12. pH=4.7 ile üretilen kaplamanın COMSOL modeli Nyquist grafiği



Şekil 4.13. pH=4.7 ile üretilen kaplamanın COMSOL modeli Bode grafiği



Şekil 4.14. pH=5.7 ile üretilen kaplamanın COMSOL modeli Nyquist grafiği



Şekil 4.15. pH=5.7 ile üretilen kaplamanın COMSOL modeli Bode grafiği

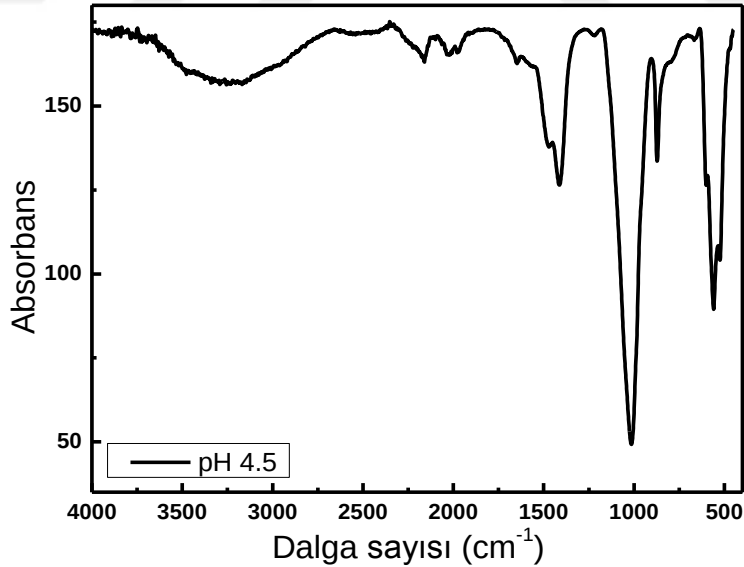
Şekillerde de görüldüğü gibi COMSOL modeline ile oluşturulan EIS grafikleri ile EIS deneylerinden elde edilen sonuçlarla oldukça benzerdir. Daha detaylı bir inceleme için deneysel ve COMSOL sonuçlarına ait çeşitli veriler Çizelge 4.6.' da karşılaştırılmıştır. Genel olarak pH değerinin artışıyla malzemelerin EIS davranışındaki değişimlerin COMSOL modeline de benzer şekilde olduğu görülmektedir. Elde edilen sonuçlar COMSOL yazılımı kullanılarak pH değerindeki değişimin üretilen malzemenin korozyon davranışında meydana getirdiği değişimin tahmin edilebileceğini göstermiştir.

Çizelge 4.6. Deneysel ve COMSOL model verilerinin karşılaştırılması

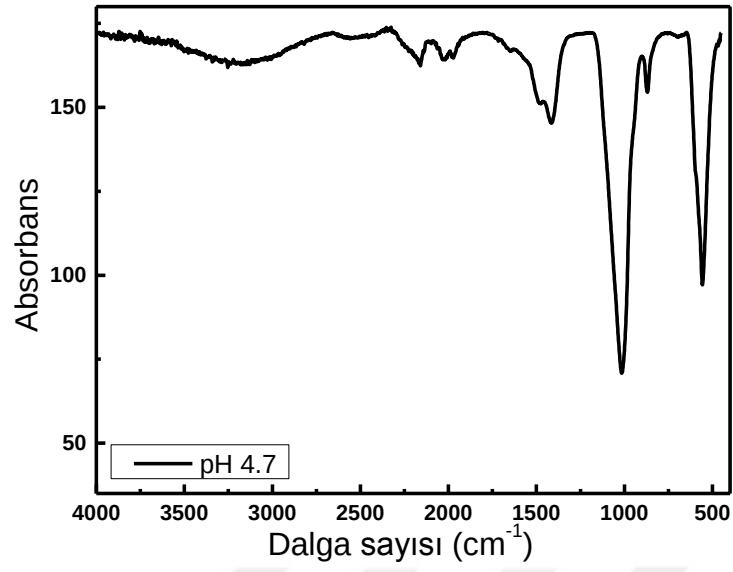
pH	logZ (Düşük frekans)		Faz açısı (Düşük frekans)	
	Deneysel	COMSOL	Deneysel	COMSOL
4.5	4.17	4.12	5.4	1.5
4.7	4.17	4.18	1.9	1.3
5.1	4.12	4.1	2.3	1.8
5.5	4.23	4.13	4.8	4
5.7	5.2	5	26.3	15.7
5.9	5.3	5.2	41	26.2
6.1	5.31	5.18	41.6	14.5
6.3	5.37	5.32	56	56.5

4.1.5. Farklı pH Değerlerinde Üretilen Kaplamaların FTIR Analizleri

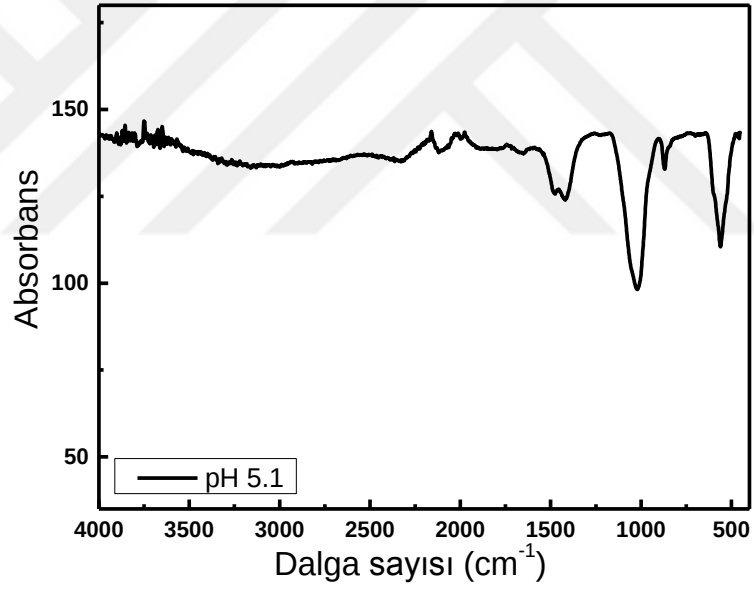
Farklı pH değerlerinde üretilen hidroksiapatit kaplamaların kimyasal yapısı FTIR ile analiz edilmiştir. Analizlerde PerkinElmer Spektrum One marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Şekiller 4.16 - 4.21.' de FTIR analiz sonuçları verilmiştir. Hidroksiapatit kaplamaların 900-1200 cm^{-1} spektral aralıkta P-O bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme pikleri gözlenmiştir (Shirkhanzadeh, 1998). 1016 cm^{-1} de hidroksiapatit için karakteristik PO_4^{3-} piki tüm numunelerde görülmüştür (Gopi ve ark., 2013). Ayrıca 520-605 cm^{-1} de PO_4^{3-} asimetrik bükülme pikleri gözlenmiştir (Shirkhanzadeh, 1998). 558 cm^{-1} de görülen pikler hidroksiapatit içerisindeki fosfat gruplarına aittir (Gopi ve ark., 2013). Bütün kaplamalarda dalga boyunda küçük farklılıklarla birlikte 520 cm^{-1} ve 560 cm^{-1} pikleri bulunmaktadır. Kaplamada kullanılan elektrolitin pH değeri arttıkça 525 cm^{-1} piki daha şiddetli olmakta ve 560 cm^{-1} piki azalmaktadır. Bu durum pH 4.5 ve pH 6.3 değerlerinde üretilen kaplamalar için daha belirgin hale gelmektedir. 525 cm^{-1} pikindeki artışla kaplamaların korozyon direncinde bir artış gerçekleşmektedir. Özellikle pH 6.3 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamaya ait spektrum daha iyi bir kristallenme oranına işaret etmektedir.



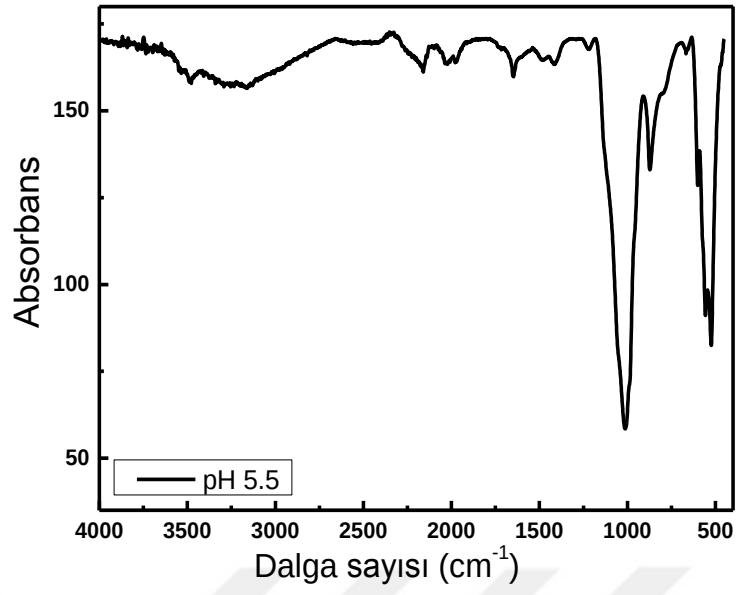
Şekil 4.16. pH=4.5 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği



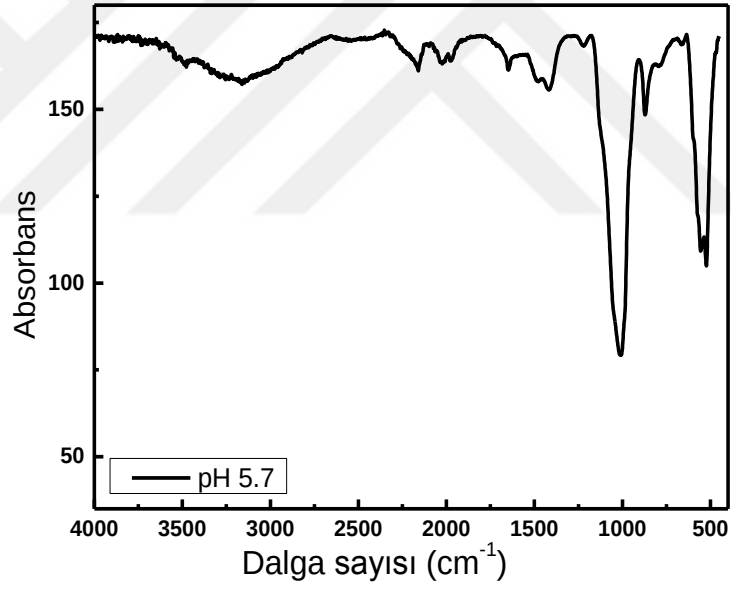
Şekil 4.17. pH=4.7 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği



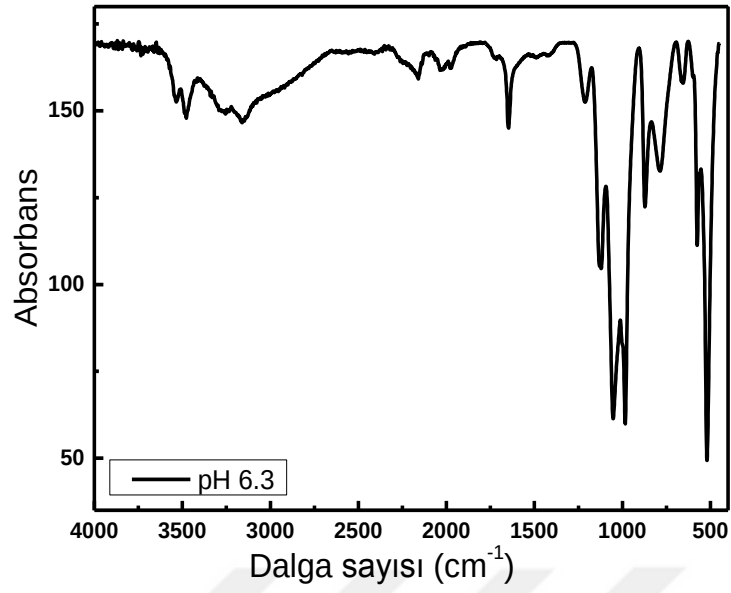
Şekil 4.18. pH=5.1 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği



Şekil 4.19. pH=5.5 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği



Şekil 4.20. pH=5.7 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği

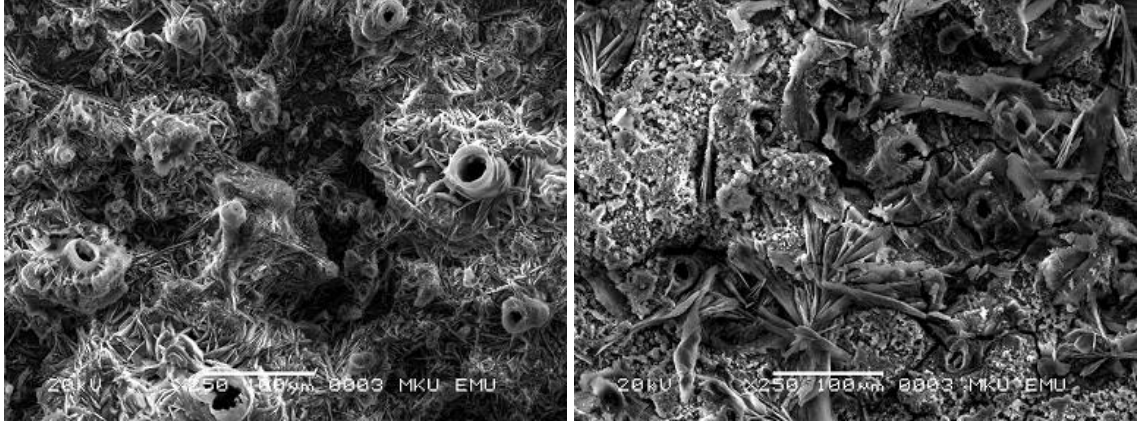


Şekil 4.21. pH=6.3 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği

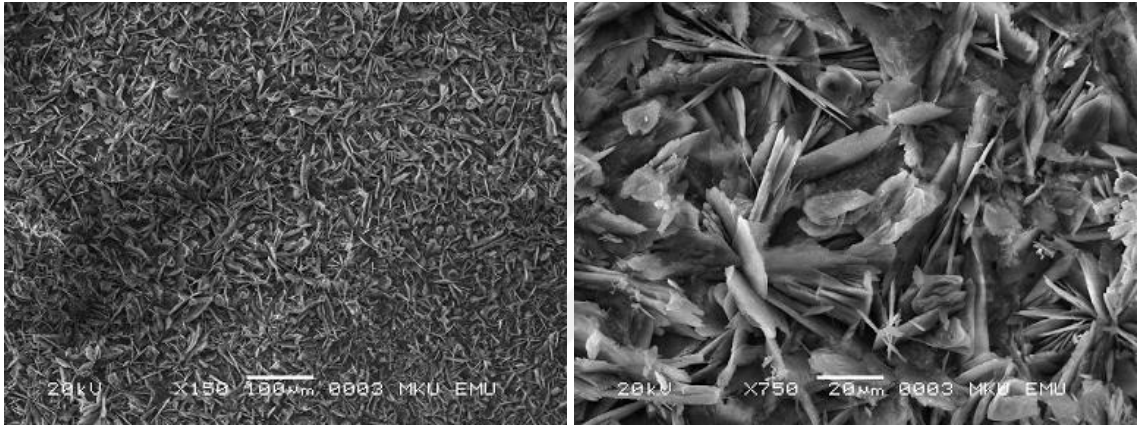
4.1.6. Farklı pH Değerlerinde Üretilen Kaplamaların SEM Analizleri

CoCrMo biyomalzemeler üzerine yapılan hidroksiapatit kaplamaların yüzey morfolojisi elektron mikroskobu SEM ile incelenmiştir. Farklı pH değerlerinde üretilen kaplamalara ait SEM görüntüleri Şekiller 4.22. - 4.24.' de verilmektedir. Şekil 4.22.' de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde üretilen numunelerin kristal yapısının nispeten büyük boyutlu olduğu ve kaplamanın çok sıkı düzende olmadığı görülmektedir. Ayrıca muhtemelen yoğun hidrojen gazı çıkışına bağlı olarak nano tüp şeklinde yapılar oluşmuştur. Bu nano tüp yapılar özellikle düşük pH değerlerinde üretilen kaplamalarda görülmüştür. Daha önceki çalışmalarda gözlemlendiği gibi elektrolit pH değeri arttıkça hidroksiapatit kristal boyutu küçülmüş, daha dayanıklı sıkı paketli bir yapı oluşmuştur (Shirkhanzadeh, 1998).

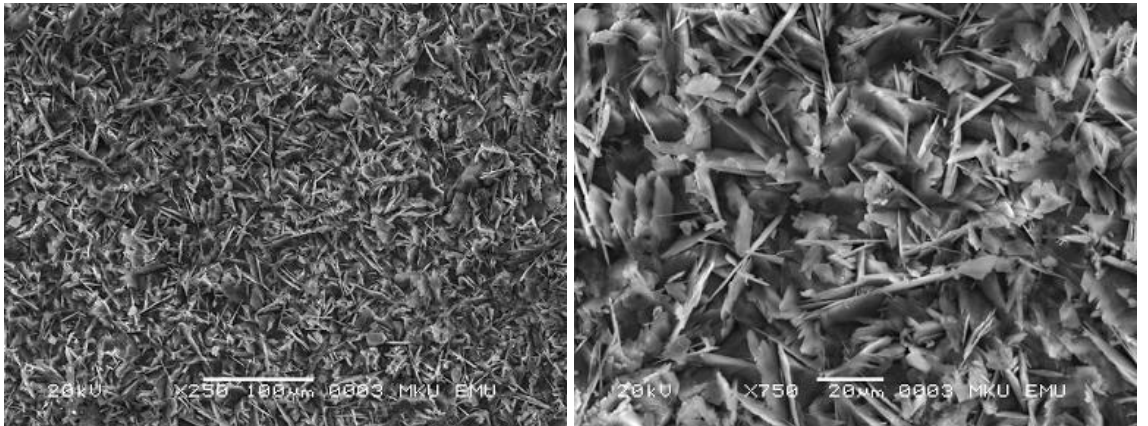
Şekil 4.24. ile verilen pH=6.3 değerinde üretilen hidroksiapatit kaplamanın kristal yapısı en sıkı paketli yapı olarak dikkat çekmektedir. SEM görüntüleri ile gözlenen bu durum artan pH değeri ile korozyon direncindeki artışı açıklamaktadır. Sıkı yapıda yerleşmiş hidroksiapatit kaplamalar korozyon sıvısının metalik implant yüzeyine nüfuzunu engellemekte ve sıvı içerisinde daha kararlı bir davranış sergilemesine yol açmaktadır.



Şekil 4.22. pH= 4.5 ve 4.7 değerinde üretilen kaplamaların SEM görüntüleri



Şekil 4.23. pH= 5.5 değerinde üretilen kaplamanın SEM görüntüleri



Şekil 4.24. pH=6.3 değerinde üretilen kaplamanın SEM görüntüleri

4.2. Hidroksiapatit Kaplamasında Kullanılan Elektrolit İçeriğinin Optimizasyonu

Bu kısımda elektrodopolama sisteminde kullanılan elektrolit sıvısının

optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon sonucunda CoCrMo implant üzerine hidroksiapatit kaplamada kullanılacak ideal elektrolit içeriği tespit edilmiştir. Elektrokaplama kullanılan elektrolit sıvılarının içeriği kaplama yapılacak malzeme, kaplanan malzeme, kaplamada kullanılan sistem gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan CoCrMo alaşım implantlara hidroksiapatit kaplamada kullanılacak elektrolit içeriğinin optimize edilerek ideal elektrolitin tespit edilmesinin sonraki çalışmalar açısından büyük önem taşımaktadır. Bu bölümde optimize edilen elektrolit içeriği daha sonra yapılacak farklı optimizasyon çalışmalarında kullanılarak bu çalışmaların başarılı olmasına yardımcı olacaktır (Coşkun ve ark., 2014).

Literatür incelendiğinde hidroksiapatit elektrokaplama çalışmalarında elektrolit içerisinde çoğunlukla kalsiyum kaynağı olarak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, fosfat kaynağı olarak $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ve katkı maddesi olarak H_2O_2 kullanıldığı görülmektedir (Qui ve ark., 2011; Jamesh ve ark., 2012; Gopi ve ark., 2012). Bu çalışmada bu üç malzemenin elektrolit içerisindeki ideal konsantrasyonları araştırılmıştır. Optimizasyon çalışmasında Yanıt Yüzey Analizi (RSM) ile modelleme tekniği kullanılmıştır.

4.2.1. Elektrolit Optimizasyonu için CCD ile Oluşturulan Deneysel Tasarım

Elektrolit içerisindeki 3 maddenin farklı konsantrasyonlarının etkisini araştırmak için 3 faktörlü 5 seviyeli merkezi kompozit dizayn kullanılarak, 20 deneyli bir deneysel tasarım oluşturulmuştur. Deneysel dizaynda %95 güvenilirlik derecesine sahip model oluşturacak şekilde uygun derecelerde parametre seviyeleri belirlenmiştir. Deneysel dizaynda kullanılan elektrolit değişkenlerinin (parametrelerinin) uygulama aralığı ve dereceleri Çizelge 4.7.' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Elektrolit optimizasyonu için bağımsız değişkenler

Bağımsız değişkenler	Sembol	Seviye				
		-1.682	-1	0	1	1.682
Ca konsantrasyonu	X ₁	0.016	0.05	0.1	0.15	0.184
PO ₄ konsantrasyonu	X ₂	0.005	0.015	0.03	0.045	0.055
H ₂ O ₂ konsantrasyonu	X ₃	2.4	7.5	15.0	22.5	27.6

Çizelge 4.8. Elektrolit optimizasyonu için uygulanan deneysel dizayn

Deney	Bağımsız değişken seviyesi			Uygulanan Değişken Değerleri		
	X ₁	X ₂	X ₃	Ca konsantrasyonu (M)	PO ₄ konsantrasyonu (M)	H ₂ O ₂ konsantrasyonu (ml/l)
1	-1	-1	-1	0.05	0.015	7.5
2	1	-1	-1	0.15	0.015	7.5
3	-1	1	-1	0.05	0.045	7.5
4	1	1	-1	0.15	0.045	7.5
5	-1	-1	1	0.05	0.015	22.5
6	1	-1	1	0.15	0.015	22.5
7	-1	1	1	0.05	0.045	22.5
8	1	1	1	0.15	0.045	22.5
9	-1.682	0	0	0.016	0.03	15
10	1.682	0	0	0.184	0.03	15
11	0	-1.682	0	0.1	0.005	15
12	0	1.682	0	0.1	0.055	15
13	0	0	-1.682	0.1	0.03	2.4
14	0	0	1.682	0.1	0.03	27.6
15	0	0	0	0.1	0.03	15
16	0	0	0	0.1	0.03	15
17	0	0	0	0.1	0.03	15
18	0	0	0	0.1	0.03	15
19	0	0	0	0.1	0.03	15
20	0	0	0	0.1	0.03	15

Uygulanan 20 deneyli CCD (deneysel dizayn) değişken kodları ile Çizelge 4.8.'de verilmiştir. Deneysel üretim planı rastgele uygulanmıştır. Plandaki Ca, PO₄ ve H₂O₂ konsantrasyon aralıkları literatürdeki son çalışmalar ve gerçekleştirilen test deneyleri ile belirlenmiştir.

Bu çalışmada RSM modellemesinde çıktı olarak korozyon analizlerinden elde edilen faz açısı değerleri kullanılmıştır. Deneylerde EIS analizlerinden elde edilen faz açısı değerlerinin 90°'ye yaklaştıkça numune kalitesinin ve korozyon direnci değerlerinin arttığı görülmüştür. 0-90° aralığından değer alan faz açısının 90° değerlerine yaklaşması numunedeki çift tabaka kapasitif etkisinin artmasına ve dolayısıyla daha iyi bir korozyon korumasına işaret etmektedir (Tamilselvi ve ark., 2006).

4.2.2. Elektrolit optimizasyonu için hidroksiapatit kaplamaların üretilmesi

Bu çalışmada farklı elektrolit değerlerinde 20 farklı hidroksiapatit kaplama

üretimi gerçekleştirildi. CoCrMo biyomalzemeler 0.5 cm² alanı açıkta kalacak şekilde epoksi içerisine yerleştirildi. Epoksi işlemi kaplanacak yüzeylerin tüm numuneler için aynı boyutlarda olmasını ve kaplama deneylerinin aynı şartlarda gerçekleşmesini sağlamaktadır. Kapanacak yüzeyler farklı numaralarda SiC zımpara kağıdı ile parlak bir yüzey elde edilene kadar zımparalandı. Sonrasında sırasıyla aseton ve etanol ile temizlendi. Yüzeydeki oksit tabaka 1M HCl ve %10 HF çözeltileri ile temizlendi. Son olarak saf su ile yıkanarak kurumaya bırakılan numuneler kaplamaya hazır hale getirildi.

Her bir kaplama deneyi için kalsiyum kaynağı olarak Ca(NO₃)₂.4H₂O ve fosfat kaynağı olarak NH₄H₂PO₄ kullanıldı. Hidrojen gazı (H₂) çıkışının olumsuz etkisinin önlenmesi için elektrolite değişen miktarlarda %30 luk H₂O₂ eklendi. Her bir kaplama deneyinde deneysel plana göre farklı konsantrasyonlarda hazırlanan 50 ml elektrolit kullanıldı. Deneylerde Sigma-Aldrich firmasından temin edilen kimyasallar ve saf su cihazı ile üretilmiş su kullanıldı. Deneyler oda sıcaklığında (20 °C) ve 30 dk sürede tamamlandı. Deneyler iki elektrotlu sistemde 3 mA/cm² sabit akım yoğunluğu uygulanarak gerçekleştirildi. Kaplama deneylerinin detayları Çizelge 4.9.' da gösterilmiştir. CoCrMo alaşımlar çalışma elektrotu, platin levha ise karşıt elektrot olarak kullanıldı. Elektrolit pH değerlerinin ayarlanmasında HCl çözeltisi kullanıldı. Kaplama deneyi boyunca elektrolit sıvısının homojen kalması için manyetik karıştırıcı kullanıldı. Deneylerin sonunda CoCrMo elektrot yüzeyindeki kalan elektrolit saf su ile yıkanarak temizlendi. Hidroksiapatit oluşumunun tamamlanması için numuneler 1 saat boyunca 1 M NaOH çözeltisinde daldırılarak alkali işlem uygulandı. Sonrasında tekrar saf su ile yıkanan kaplamalar açık havada kurutuldu.

Çizelge 4.9. Elektrolit optimizasyonunda için deney parametreleri

Elektrolit içeriği (Değişken)			Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Akım (mA/cm ²)	pH
Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O (M)	NH ₄ H ₂ PO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (ml/l)				
0.016 - 0.0184	0.005 - 0.055	2.4 - 27.6	20	30	3	4.0

4.2.3. Elektrolit Optimizasyonu için RSM Modelinin Formülasyonu

Deneylerden elde edilen verilerin regresyon analizleri Design Expert 7.0.0 (Stat-

Ease, Inc., Minneapolis, USA) yazılımı ile yapılmıştır. Yazılım ile değişkenlerin bağımsız ve etkileşimli etkileri incelenmiştir. Üretilen hidroksiapatit kaplamalara ait çıktı (Y) değerleri modelde oluşturulan 2. dereceden eşitlikte kullanılmıştır. Deneysel faz açıları (Y) ile bağımsız değişkenler (X_1, X_2, X_3 ; Ca, PO_4 , H_2O_2) arasındaki ilişki ve etkileşim bu eşitlik ile incelenmiştir.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i X_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} X_i^2 + \sum \sum_{i < j}^3 b_{ij} X_i X_j \quad (4.14)$$

Eşitlikteki Y modelde kullanılan çıktı yani faz açısı değeri, b_0 denge sabiti, b_i lineer etki sabiti, b_{ii} karesel etki sabiti, b_{ij} etkileşim terimi sabiti, X_i i. bağımsız değişken ve X_j j. bağımsız değişkendir.

Model varyans analizi (ANOVA) ile test edilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre model %95 güvenilirlik değeri sergilemiştir. Modelin istatistiksel performansı F-değer testi ile incelenmiştir. Yüzey grafikleri kaplama parametrelerinin etkisini ve optimum değerini hesaplamada kullanılmıştır.

4.2.4. Elektrolit Optimizasyonu için RSM Modelinin İstatistiksel Analizi

İdeal elektrolit konsantrasyonlarını tespit edilmesi ve elektrolit içeriğinin malzemenin korozyon özelliklerine etkisinin belirlenmesi için yapılan RSM çalışması başarılı olarak deneysel çıktı değerlerini yüksek uyumluluk ile modellemiştir. Bağımsız değişkenler, model tarafından üretilen ve deneysel çıktı (faz açısı) değerleri Çizelge 4.10.' da gösterilmektedir.

Çizelge 4.10.' da görüldüğü gibi deneysel sonuçlar ile model verileri arasında oldukça yüksek bir uyum vardır. Deneysel verilerle model tarafından öngörülen değerler Şekil 4.25.' de birlikte gösterilmektedir. Model eşitliği (4.15) Design Expert yazılımı ile çözümlenerek aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$Y = 64,21 - 4,40X + 2,10X_2 + 0,32X_3 - 5,28X_1X_2 - 3,25X_1X_3 - 0,43X_2X_3 + 3,68X_1^2 + 3,22X_2^2 - 0,42X_3^2 \quad (4.15)$$

Çizelge 4.10. Deneysel veriler ve RSM model sonuçları

Deney	Elektrolit Parametreleri (Bağımsız Değişkenler)			Faz açısı (°)	
	Ca konsantrasyonu (M)	PO ₄ konsantrasyonu (M)	H ₂ O ₂ konsantrasyonu (ml/l)	Deneysel	RSM Modeli
1	0.05	0.015	7.5	64.8	63.7
2	0.15	0.015	7.5	74.0	72.0
3	0.05	0.045	7.5	81.2	79.3
4	0.15	0.045	7.5	68.1	66.5
5	0.05	0.015	22.5	71.5	71.7
6	0.15	0.015	22.5	66.5	67.0
7	0.05	0.045	22.5	81.4	85.6
8	0.15	0.045	22.5	60.1	59.8
9	0.016	0.03	15	81.4	82.0
10	0.184	0.03	15	65.8	67.2
11	0.1	0.005	15	69.0	69.8
12	0.1	0.055	15	75.6	76.8
13	0.1	0.03	2.4	59.2	62.5
14	0.1	0.03	27.6	64.8	63.6
15	0.1	0.03	15	65.0	64.2
16	0.1	0.03	15	64.5	64.2
17	0.1	0.03	15	64.6	64.2
18	0.1	0.03	15	63.6	64.2
19	0.1	0.03	15	65.6	64.2
20	0.1	0.03	15	62.3	64.2

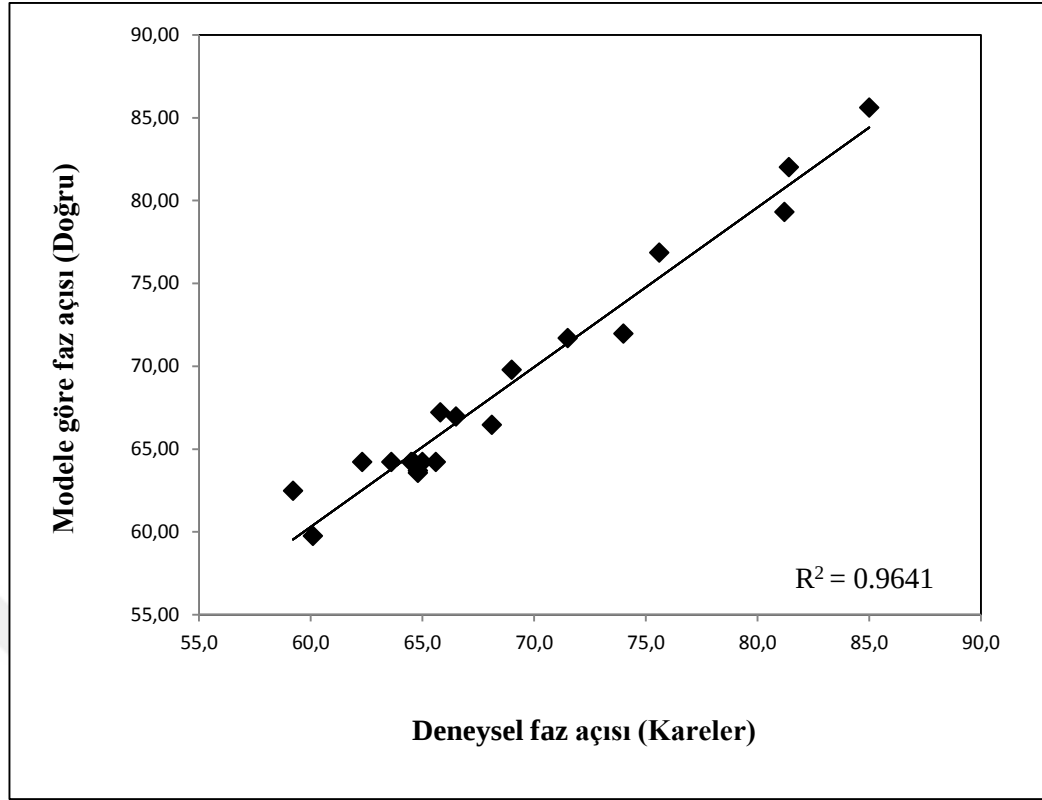
Modelin istatistiksel olarak geçerliliği varyans analizi ANOVA ile incelenmiştir. Model terimlerinin anlamlı olup olmadığı olasılık, (P)>F değerleri ile açıklanır. Eğer (P)>F değeri 0.05 değerinden küçükse terim anlamlı (etkin) olarak kabul edilir. Eğer (P)>F değeri 0.05 değerinden büyükse terim anlamlı olarak kabul edilemez (Yücel, 2008). ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.11.' de verilmiştir.

Modelin hesaplanan F-değeri, 29.81 modelin geçerli olduğunu göstermektedir. Ayrıca 1.36 olan hata (Pure Error) değerinin düşük olması modelin veri öngörme başarısının yüksek olduğuna işaret etmektedir. 0.9641 olan korelasyon katsayısı (R²) değeri de modelin geçerliliğini ve başarısını göstermektedir. Model elektrolit parametreleri arasında önemli bağlantıların bulunduğunu göstermiştir. Eşitlik (4.16)'nın 4.29 olan uyumsuzluk (Lack of fit) değeri anlamlı bir değer değildir. Anlamlı olmayan uyumsuzluk değeri modelin başarılı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.11. ANOVA analiz sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kuadratik Ortalama	F-değer	P-değer (Prob > F)	Durum
Model	963.79	9	107.09	29.81	< 0.0001	Anlamlı
X ₁	263.92	1	263.92	73.46	< 0.0001	Anlamlı
X ₂	60.31	1	60.31	16.79	0.0022	Anlamlı
X ₃	1.43	1	1.43	0.40	0.5424	Anlamlı değil
X ₁ X ₂	222.60	1	222.60	61.96	< 0.0001	Anlamlı
X ₁ X ₃	84.50	1	84.50	23.52	0.0007	Anlamlı
X ₂ X ₃	1.44	1	1.44	0.40	0.5402	Anlamlı değil
X ₁ ²	195.01	1	195.01	54.28	< 0.0001	Anlamlı
X ₂ ²	149.32	1	149.32	41.56	< 0.0001 ^a	Anlamlı
X ₃ ²	2.57	1	2.57	0.72	0.4171 ^b	Anlamlı değil
Residual	35.93	10	3.59			
Lack of Fit	29.13	5	5.83	4.29	0.0680 ^b	Anlamlı değil
Pure Error	6.79	5	1.36			
Cor Total	999.72	19				
R ² = 0.9641						

Bir terimin modelde ne kadar etkin (anlamlı) olup olmadığı P-değerine göre belirlenebilir. ANOVA sonuçlarındaki P-değerlerine bakıldığında X₁ (Ca konsantrasyonu), X₂ (PO₄ konsantrasyonu), X₁₂, X₁₃, X₁² ve X₂² terimlerinin etkin terimler olduğu görülmüştür. Ancak X₃ (H₂O₂ konsantrasyonu), X₃² ve X₂₃ terimleri etkin terimler değildir. Hidroksiapatit üretiminde başlıca maddelerin Ca ve PO₄ olması, H₂O₂' nin kaplama kalitesini arttırıcı yan malzeme olması nedeniyle X₃ teriminin X₁ ve X₂ terimleri kadar etkin olmayışı açıklanabilir. Benzer şekilde X₃ ile bağlantılı olan X₃² ve etkileşim terimi olan X₂₃' ün etkin terim olmayışı anlaşılabilir. X₁₃ terimi ise etkin bir terimdir. Bu terimin etkin olması H₂O₂ katkısının tek başına değil, elektrolit içerisindeki Ca konsantrasyonu ile birlikte anlam kazandığı şeklinde anlaşılabilir.



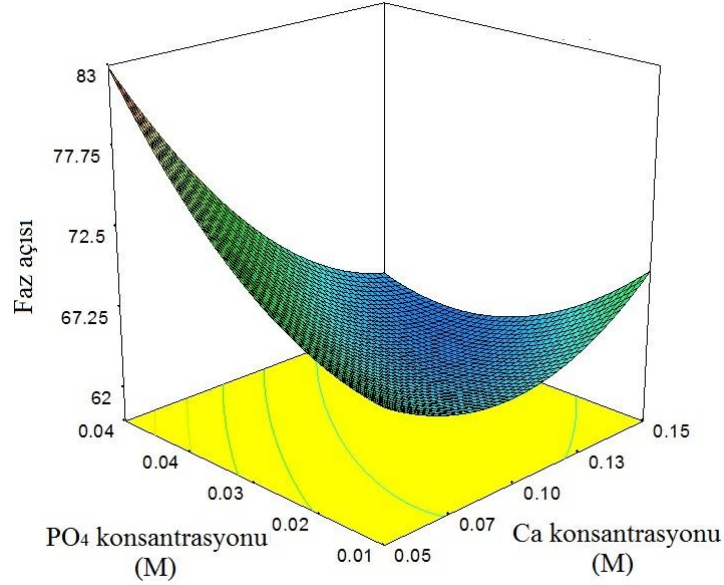
Şekil 4.25. Deneysel ve RSM modeli tarafından öngörülen faz açısı değerleri

4.2.5. Elektrolit Parametrelerinin Optimizasyonunda Yüzey Grafiklerinin İncelenmesi

RSM yönteminin en önemli avantajlarından birisi yüzey grafikleri ile parametrelerin incelenmesidir. RSM için oluşturulan yüzey grafiklerinde iki bağımsız değişkenin birlikte değişiminin bağımlı değişken yani çıktı değeri üzerindeki etkisi görülür. Yüzey grafiklerinin incelenmesiyle iki deney parametresi arasındaki ilişki yani etkileşim anlaşılır. Grafikler sayesinde iki parametrenin deneysel aralıklar içinde olmak üzere birçok farklı eşleşim senaryoları incelenebilir. Bu kısımda Ca, PO₄ ve H₂O₂ konsantrasyonları olmak üzere 3 parametre olduğundan 3 ayrı yüzey grafiği ile bu parametrelerin karşılıklı etkileşimi incelenir.

Bu çalışmada incelenen elektrolit parametrelerinin karşılıklı etkileşimleri oluşturulan RSM modeli ve yanıt yüzey grafikleri ile incelenmiştir. Yüzey grafikleri Design Expert yazılımı ile eşitlik (4.15) kullanılarak oluşturulmuştur. Şekiller 4.26. - 4.28.' de Ca, PO₄ ve H₂O₂ konsantrasyonlarının karşılıklı etkileşimlerini gösteren yüzey grafikleri verilmektedir.

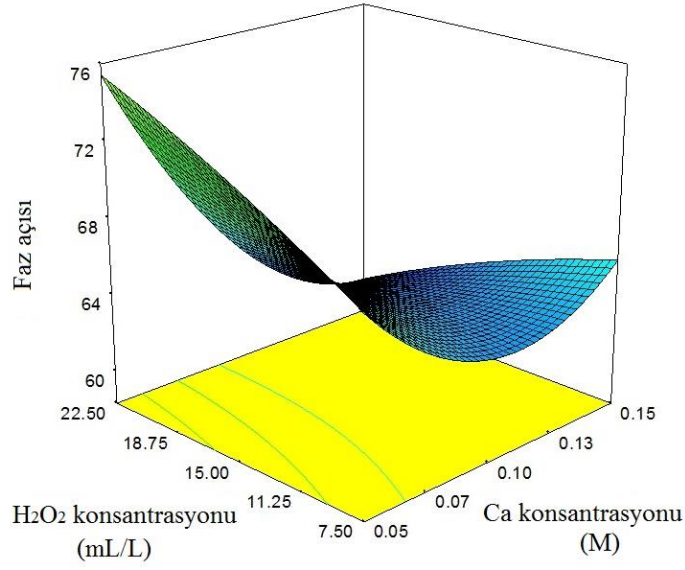
Şekil 4.26.' da Ca ile PO_4 konsantrasyonlarının karşılıklı etkileşimleri gösterilmiştir. Özellikle düşük Ca konsantrasyonlarında PO_4 konsantrasyonunun artmasıyla faz açısında artış görülmektedir.



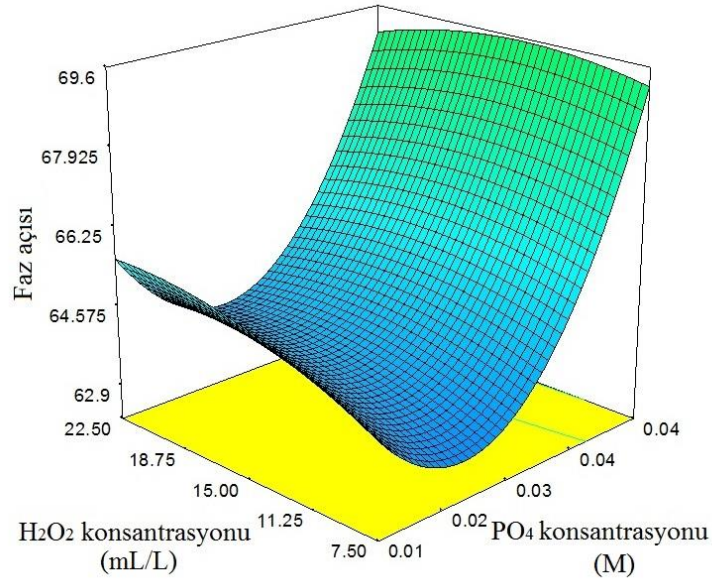
Şekil 4.26. Ca ile PO_4 arasındaki etkileşimi gösteren yüzey grafiği

Düşük PO_4 konsantrasyonlarında Ca artışı faz açısı üzerinde ciddi bir etki oluşturmamıştır. İdeal hidroksiapatit içerisinde Ca/P oranı 1.6' dır. İdeal bir hidroksiapatit üretiminde Ca iyonuna PO_4 ' den daha fazla ihtiyaç olduğundan elektrolit içerisindeki Ca varlığının etkisinin PO_4 ' fazla olacağı açıktır. Yine benzer olarak elektrolitteki Ca eksikliği PO_4 eksikliğine göre daha önemli bir eksikliklerdir. Şekil 4.26.' da verilen etkileşim yüzey grafiğinde bu durum görülmüştür. Ayrıca bu iki elektrolit parametresinin birbirine ne kadar bağlı olduğu ve yüksek kalitede hidroksiapatit üretiminde doğru oranların kullanılması gerektiği görülmüştür.

Şekil 4.27.' de Ca ile H_2O_2 konsantrasyonları arasındaki etkileşim gösterilmiştir. Özellikle düşük Ca değerlerinde H_2O_2 konsantrasyonundaki artışın kaplama kalitesini arttırdığı gözlenmiştir. Ancak bu durum aşırı Ca konsantrasyonlarında gözlenmemiştir. Fazla Ca iyonlarının H_2O_2 ile etkileşime girerek H_2O_2 ' nin olumlu etkisini engellemesi ile açıklanabilir. Beklendiği gibi normal Ca değerlerinde H_2O_2 varlığı kaplama kalitesinde olumlu etki oluşturmuştur.



Şekil 4.27. Ca ile H_2O_2 arasındaki etkileşimi gösteren yüzey grafiği



Şekil 4.28. PO_4 ile H_2O_2 arasındaki etkileşimi gösteren yüzey grafiği

Şekil 4.28.' de PO_4 ile H_2O_2 konsantrasyonları arasındaki etkileşim gösterilmiştir. Genel olarak H_2O_2 miktarının PO_4 miktarına bağlı olarak faz açısı üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Bu durum bir önceki bölümde bahsedilen X_{23} model teriminin etkili bir terim olmadığı sonucuyla uyumludur. PO_4 konsantrasyonunun 0.04 M değerine doğru arttıkça faz açısında artış gözlenmiştir.

4.2.6. Elektrolit Optimizasyonu ve RSM Modelinin Doğrulanması

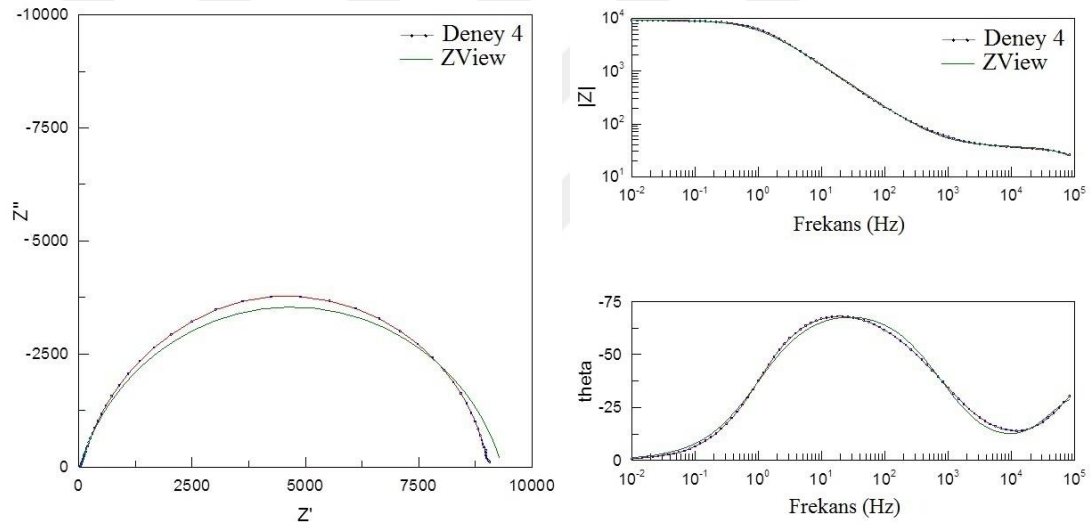
Model denkleminin (4.15)' in türevi alınıp sıfıra eşitlenerek yapılan hesaplamalarla ideal (optimize) elektrolit parametrelerine ulaşılır. Elektrodepozisyon ile hidroksiapatit kaplanmasında ideal elektrot parametreleri Ca konsantrasyonu için 0.05 M, PO_4 konsantrasyonu 0.04 M ve H_2O_2 konsantrasyonu için 22.11 ml/l olarak hesaplanmıştır. Bu girdi değerlerine karşılık model tarafından çıktı yani faz açısı değeri 85.4° olarak öngörülmüştür. Modelin doğrulanması için bu parametrelerde belirtilen elektrolit kullanılarak üretilen hidroksiapatit kaplamanın deneysel faz açısı 81.5° olarak teorik sonuca kabul edilebilir bir yakınlıkta ölçülmüştür. Ayrıca optimize edilen elektrolit ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın görsel kalitesi, kaplamanın düzgünlüğü ve korozyon direnci de modelin başarısını doğrulamıştır.

4.2.7. Elektrolit Optimizasyonu için Üretilen Kaplamaların EIS Analizleri

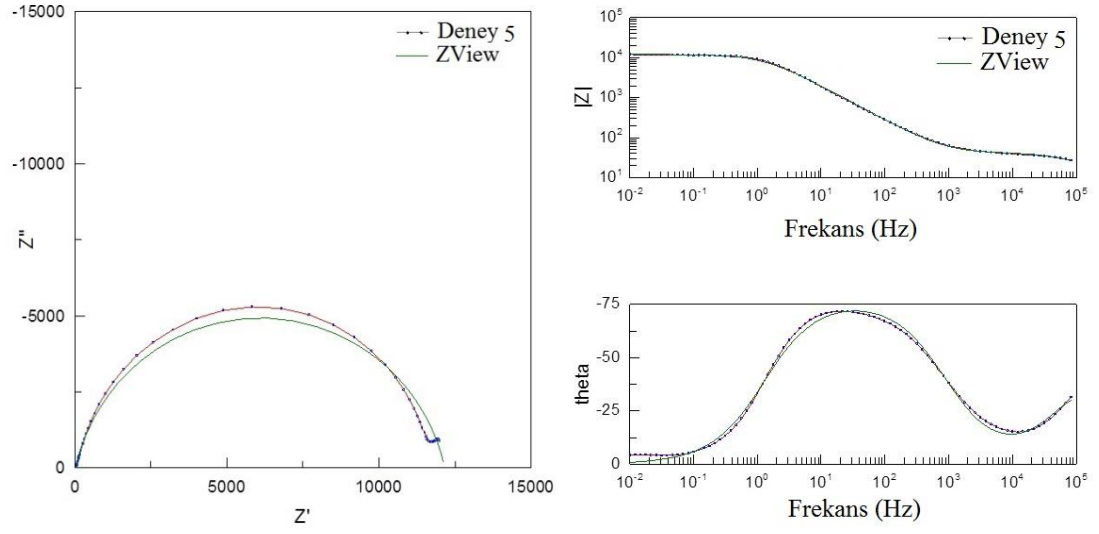
Üretilen hidroksiapatit kaplamaların vücut içerisindeki korozyon direnci elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği incelenmiştir. Analizler potansiyostat cihazı (CH Instruments Electrochemical analyzer) kullanılarak 3 elektrotlu sistemle gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak sırasıyla hidroksiapatit kaplı CoCrMo alaşımlar, platin tel ve Ag/AgCl kullanılmıştır. Korozyon analizlerinde laboratuvarda hazırlanan sentetik vücut sıvısı (SBF) kullanılmıştır. SBF' nin pH değeri vücut sıvısı ile aynı olacak şekilde $NaHCO_3$ kullanılarak 7.4 ± 0.2 değerine ayarlanmıştır. Tüm korozyon deneyleri boyunca SBF' nin sıcaklığı vücut sıcaklığı olan $37 \pm 2^\circ C$ değerinde sabit tutulmuştur. SBF içeriği bir önceki çalışma ile aynı olup Çizelge 4.3.' de verilmiştir.

EIS analizleri 10^{-2} - 10^5 Hz frekans aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Sinyal gerilimi olarak $\Delta E=10$ mV uygulanmıştır. EIS analizleri sonucunda Nyquist ve Bode grafikleri elde edilmiştir. Şekiller 4.29. - 4.34.' de bazı kaplama deneylerinin EIS grafikleri ZView modellemesi ile birlikte gösterilmektedir. Nyquist eğrilerindeki yarım daire çapının artması korozyon direncinin artmış olmasına işaret etmektedir (Song ve ark., 2008). Şekil 4.29. ve 4.30.' daki 4. ve 5. deneylere ait EIS sonuçlarına bakıldığında her iki numunenin de nispeten zayıf korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir. Deney 4 için PO_4 konsantrasyonu optimum değere çok yakın iken Ca konsantrasyonu optimum değerden 3 kat fazladır. Benzer şekilde deney 5 için Ca Konsantrasyonu optimum değere çok yakın iken PO_4 konsantrasyonu optimum değerden 3 kat azdır.

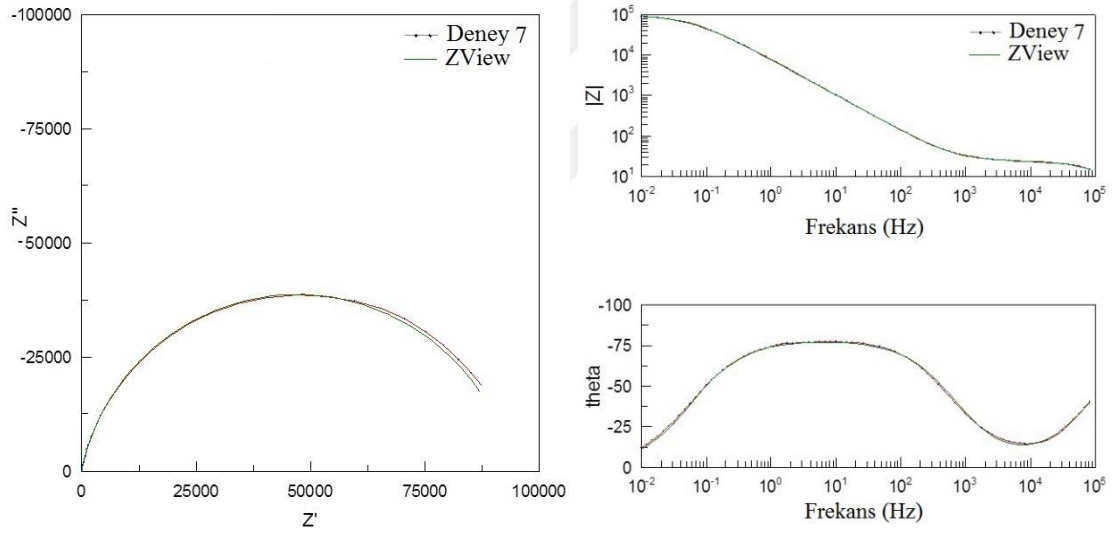
Düşük korozyon direncine yol açan yetersiz hidroksiapatit oluşumunun nedeni bu numunelerin çok yüksek Ca konsantrasyonu ve çok düşük PO_4 konsantrasyonudur. Deney 7' nin elektrolit içeriği optimum değerlere oldukça benzerdir. Beklendiği şekilde Şekil 4.31.' de verilen EIS eğrileri ve Çizelge 4.10.' daki faz açısı değerleri optimum şartlarda üretilen 21. numune ile oldukça benzerlik göstermektedir. 15-20. deneyler modelin kontrol deneyleri olup, bu deneyler aynı elektrolit parametrelerine sahiptir. 15-20. deneylerden benzer çıktı yani faz açısı değerleri beklenmektedir. Çizelge 4.10.' da görüldüğü gibi bu numunelere ait faz açısı değerleri oldukça benzerdir. Yine Şekil 4.32. ve 4.33.' de örnek olarak 17. ve 18. numunelerin EIS sonuçlarındaki benzerlik gösterilmiştir. Sonraki bölümde gösterileceği gibi bu numunelerin Tafel sonuçları da beklenen şekilde oldukça benzerdir.



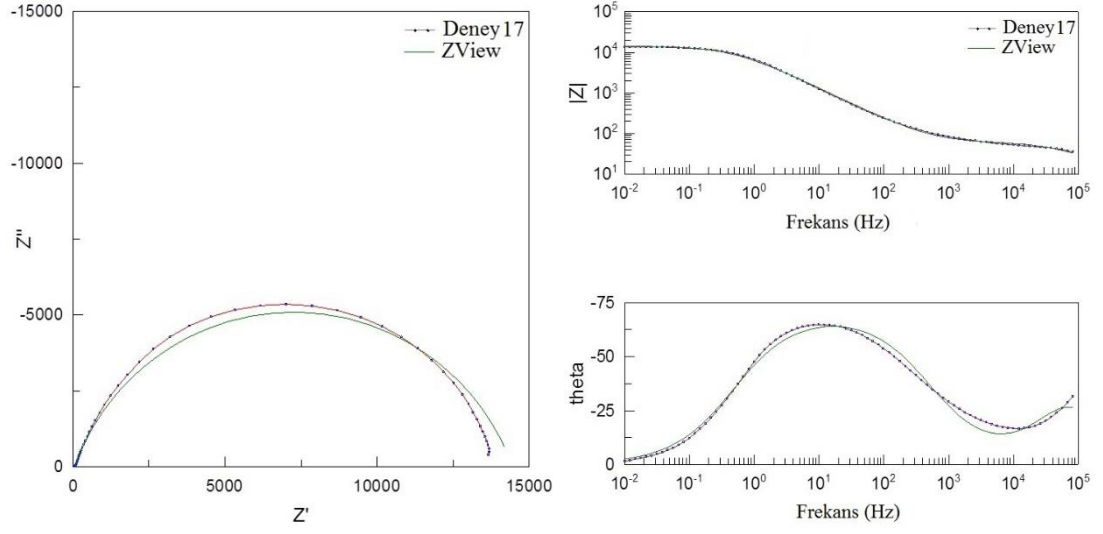
Şekil 4.29. Deney 4 için deneysel (noktalı çizgi) ve ZView modeli (düz çizgi) EIS analiz sonuçları



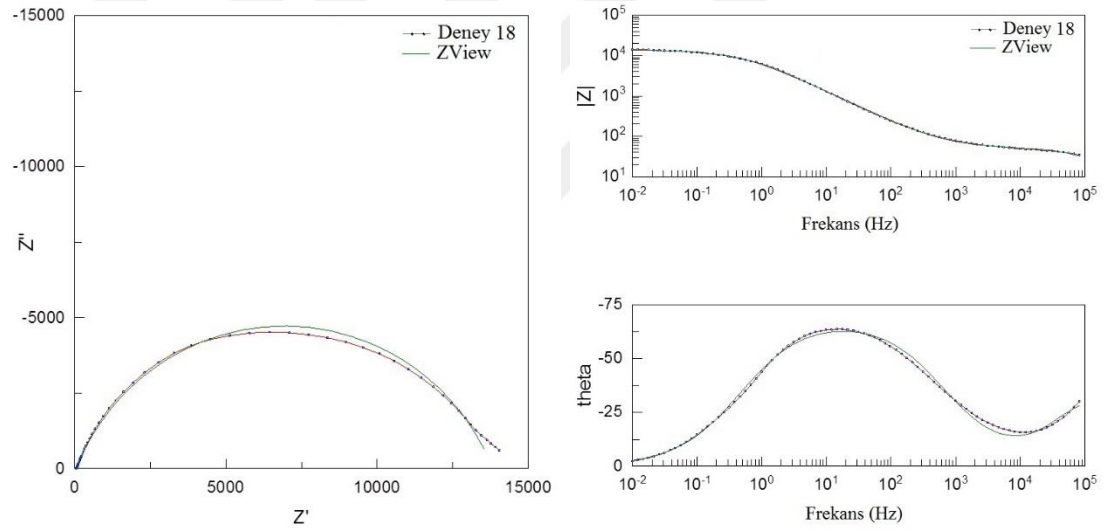
Şekil 4.30. Deney 5 için deneysel (noktalı çizgi) ve ZView modeli (düz çizgi) EIS analiz sonuçları



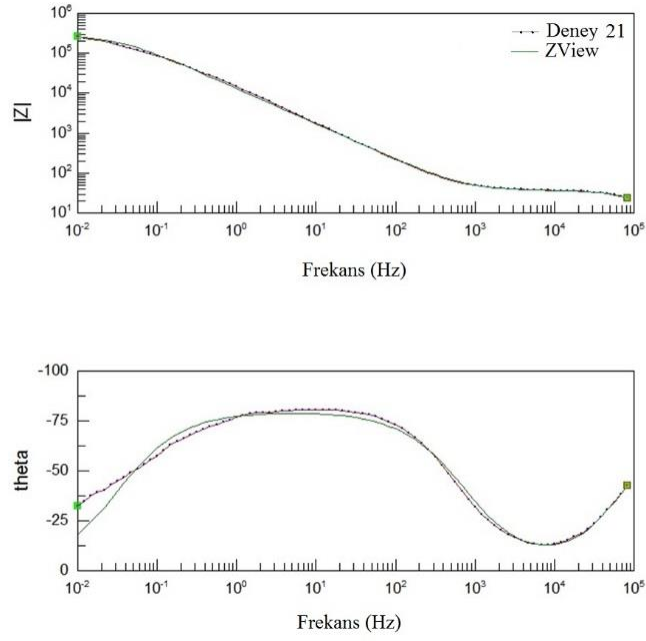
Şekil 4.31. Deney 7 için deneysel (noktalı çizgi) ve ZView modeli (düz çizgi) EIS analiz sonuçları



Şekil 4.32. Deney 17 için deneysel (noktalı çizgi) ve ZView modeli (düz çizgi) EIS analiz sonuçları



Şekil 4.33. Deney 18 için deneysel (noktalı çizgi) ve ZView modeli (düz çizgi) EIS analiz sonuçları



Şekil 4.34. Deney 21 için (Optimize şartlarda üretilen numune) deneysel (noktalı çizgi) ve ZView modeli (düz çizgi) EIS analiz sonuçları

Çizelge 4.12.’ de deneysel plana (Çizelge 4.8.) göre üretilen 20 numune ve optimize edilen parametrelerde üretilen 21. numuneye (Deney 21) ait sonuçlar vardır. Tüm numunelerde R_s değeri 10Ω seviyesinde ölçülmüştür. Özellikle yüksek faz açısı ölçülen numunelerde QPE_2 değerlerinin 1’ e daha yakın olduğu görülmektedir. Artan QPE_2 değeri ideale daha yakın, daha iyi bir kapasitif etkiye işaret etmektedir (Drevet ve ark., 2012). İdeal şartlarda üretilen 21. numune yüksek faz açısı değeri ile birlikte yüksek QPE_2 ve R_p değeri ile korozyon ortamındaki yüksek performansı ile öne çıkmaktadır.

4.2.8. Elektrolit Optimizasyonu için Üretilen Kaplamaların Potansiyodinamik Polarizasyon (TAFEL) Analizleri

Farklı elektrolitler kullanılarak üretilen hidroksiapatit kaplamaların EIS analizlerinin sonrasında polarizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler 2 saniye beklemeli 2 mV/s tarama hızında yani 1 mV/s hızda gerçekleştirilmiştir. TAFEL analizlerinden elde edilen korozyon potansiyelinin (E_{corr}) daha pozitif değerlere kayması malzemenin korozyon sıvısındaki daha pasif davranışına ve kararlılığına işaret etmektedir (Gopi ve ark., 2013).

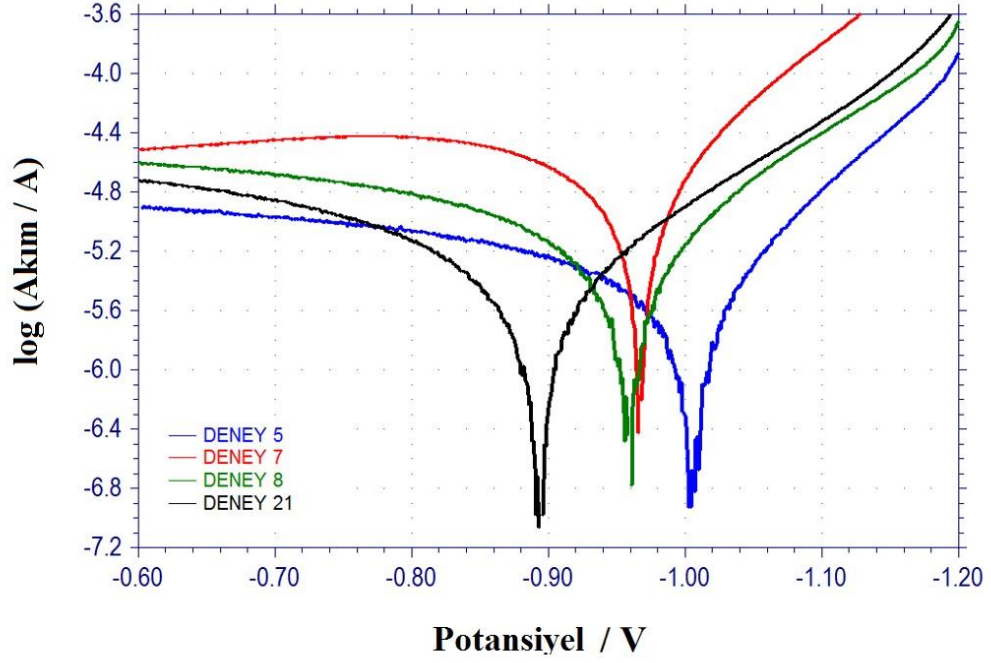
Çizelge 4.12. ZView devre hesaplamaları

Deney	R_s (Ω)	QPE_1	QPE_{1-n}	R_{ct} (Ω)	QPE_2	QPE_{2-n}	R_p (Ω)
1	11.05	6.75 E-08	0.98	26.24	3.74 E-06	0.82	5503
2	9.24	3.37 E-08	0.9	55.51	3.85 E-06	0.80	77292
3	14.6	7.08 E-08	0.9	25.48	3.76 E-08	0.9	4.42 E05
4	12.3	9.21 E-08	0.98	25.23	2.56 E-06	0.83	9302
5	12.2	7.37 E-08	0.95	29.38	2.37 E-06	0.87	12124
6	4.09	1.07 E-07	0.97	47.59	2.62 E-06	0.81	11032
7	4.11	1.17 E-07	0.98	20.43	5.66 E-06	0.88	94227
8	6.57	1.04 E-07	0.98	26.7	2.71 E-06	0.86	1.2 E05
9	6.67	6.30 E-08	0.98	27.23	4.58 E-06	0.9	1.44 E06
10	22.38	3.72 E-08	0.98	41.71	2.48 E-06	0.82	10572
11	2.64	6.43 E-08	0.98	34.4	6.75 E-07	0.74	4.14 E05
12	15.79	5.35 E-08	0.9	25.12	3.36 E-06	0.87	82669
13	16.03	4.36 E-08	0.9	43.83	1.90 E-07	0.66	47540
14	10.83	3.97 E-08	0.9	28.17	3.17 E-06	0.80	6984
15	18.84	5.21 E-08	0.9	77.4	7.90 E-07	0.76	38707
16	18.96	5.25 E-08	0.9	51.34	8.10 E-07	0.76	31771
17	19.41	6.30 E-08	0.9	40.86	1.56 E-06	0.78	14392
18	15.58	4.92 E-08	0.9	37.05	1.28 E-06	0.76	13767
19	19.21	6.05 E-08	0.9	76.41	9.64 E-07	0.77	30897
20	14.17	5.93 E-08	0.9	23.16	2.04 E-06	0.77	6662
21	3.336	6.18 E-08	0.98	33.79	3656 E-06	0.89	2.84 E05

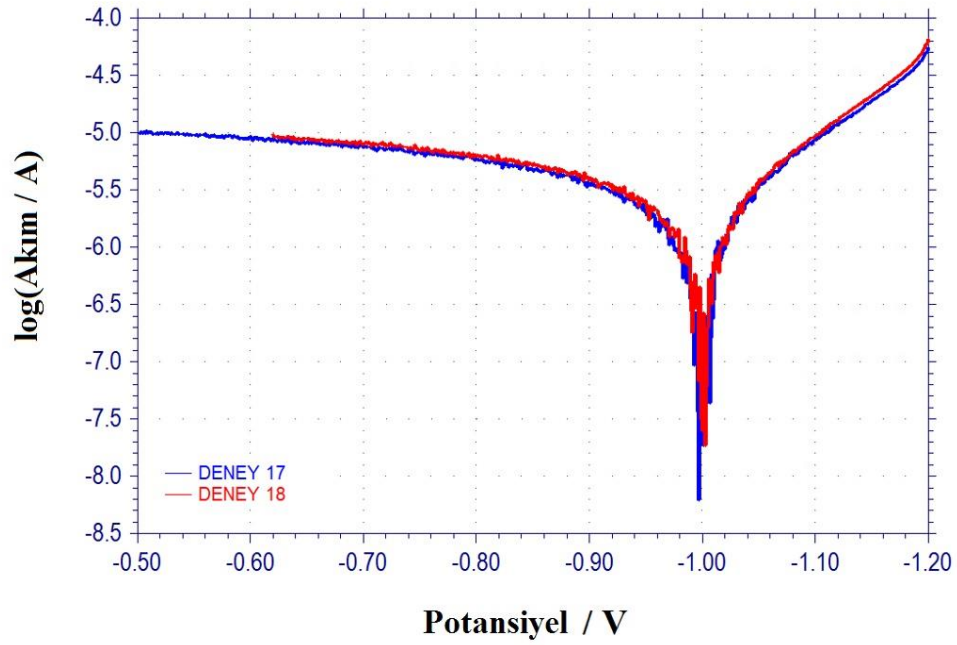
Şekil 4.35. ve 4.36.' da bazı numunelerin TAFEL sonuçları verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi optimize parametrelerdeki elektrolit kullanılarak üretilen hidroksiapatit kaplamaya en pozitif E_{corr} değeri sergilemiştir. EIS analizinde korozyon direnci zayıf olarak belirlenen 5. numune Tafel analizinde de benzer bir şekilde negatif bir E_{corr} değeri sergilemiştir. Optimize edilen elektrolit parametrelerine yakın değerlere sahip olan 7.ve 8. numuneler RSM modelini doğrular şekilde nispeten daha pozitif E_{corr} değerlerine sahiptirler.

Aynı elektrolit değerlerinde üretilen 17. ve 18. kaplamalar EIS analizindeki gibi oldukça benzer Tafel eğrilerine sahiptir. Bu numunelerin optimize elektrolit ile üretilen 21. numuneye göre daha negatif E_{corr} değerine sahip olması elektrolit parametrelerinin optimize değerlerden oldukça farklı olmasındandır. EIS ve Tafel eğrilerinden çıkan sonuçlar elektrolit değerlerinin optimize değerlere yaklaştıkça üretilen kaplama

kalitesinin arttığını göstermiştir. Bu sonuçlar RSM optimizasyonun başarılı olduğunu göstermektedir.



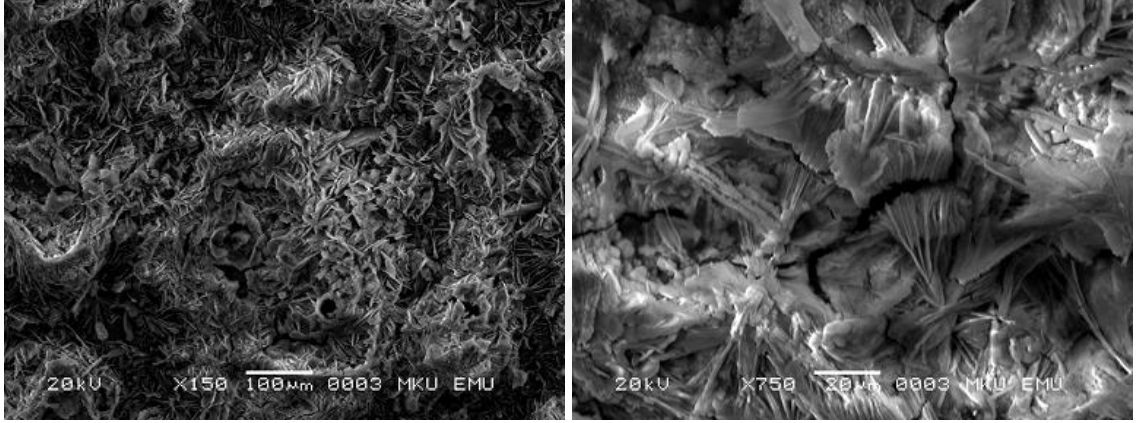
Şekil 4.35. Deney 5, 7, 8 ve optimize şartlarda üretilen numune (21) için Tafel eğrileri



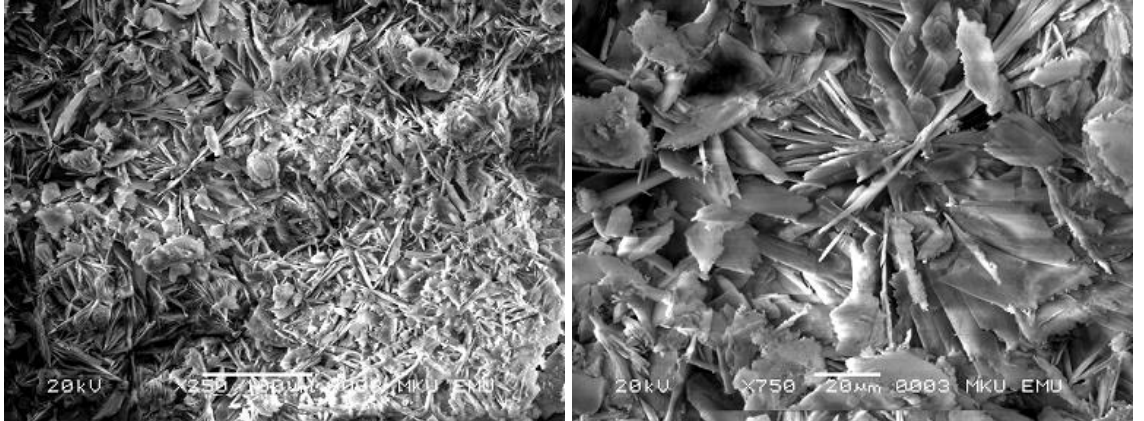
Şekil 4.36. Deney 17 ve 18 için Tafel eğrileri

4.2.9. Elektrolit Optimizasyonu için Üretilen Kaplamaların SEM Analizleri

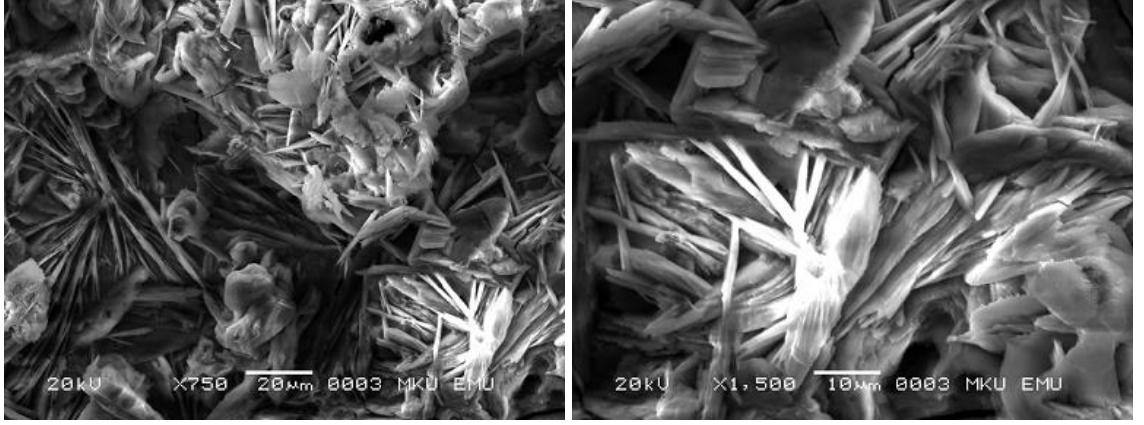
Şekiller 4.37. – 4.39.’ da 7, 8 ve 21. numunelere ait farklı büyütmelerde SEM görüntüleri verilmektedir. SEM görüntüleri CoCrMo metal yüzeyi üzerinde iğnesel ve levhasal hidroksiapatit kristal oluşumlarını göstermektedir. 7. ve 21. numunelerde sıkı paketlenmiş bir hidroksiapatit yapısı görülmektedir. Bu sıkı yerleşmiş hidroksiapatit kristalleri kaplamanın korozyon direncini artırırken kristaller arasındaki boşluklarda malzemenin biyo-uyumunu arttırmaktadır. Vücut dokuları bu boşluklar içerisine doğru büyüyerek biyomalzemenin vücut ile bütünleşmesini arttırmakta ve biyomalzemenin vücut tarafından kabul edilmesini sağlamaktadır.



Şekil 4.37. Deney 7 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri



Şekil 4.38. Deney 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri



Şekil 4.39. Optimize şartlarda üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

4.3. Hidroksiapatit Üretiminde pH, Süre ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonu

Elektrodepolama yöntemi ile kaplama üretiminde elektrodpozisyon parametreleri üretilen kaplamanın özelliklerini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Üretim parametrelerinin değiştirilmesiyle farklı özelliklerde kaplamalar elde edilebilir. Uygulanan potansiyel, kullanılan elektrolit, pH, sıcaklık, depolama süresi gibi birçok parametre elektrodpozisyonla üretilen malzemenin yapısını etkileyerek malzeme özelliklerinin değişmesine yol açar. İstenen özelliklere sahip kaplama üretimi için elektrodpozisyon parametreleri optimum değerlere ayarlanmalıdır. Mesela elektrolit sıvısının pH değeri ortamın asit-bazlık dengesini değiştirerek depozisyon sürecindeki tüm kimyasal tepkimeleri etkileyen ve dolayısıyla kaplama özelliklerini etkileyen bir faktördür.

Yapılan çalışmalar sadece tek başına pH faktörünün kaplama özelliklerine ve kalitesine çok fazla etkisi olduğunu göstermiştir (Shirkhanzadeh, 1998). Bunun yanında uygulanan potansiyel ve depolama süresi gibi parametrelerde kaplama oluşumuna olumlu ya da olumsuz etki eden başlıca faktörlerdendir.

Bu çalışmada elektrolit pH değeri, uygulanan potansiyel ve depolama süresi gibi birbiriyle bağlantılı elektrodpozisyon parametrelerinin hidroksiapatit kaplama üzerindeki ayrı ayrı ve karşılıklı etkileşimleri incelenmiştir. Parametrelerin hidroksiapatitin SBF içerisindeki korozyon direncine etkisi CCD ve RSM ile modellenerek optimum değerleri hesaplanmıştır. Üretim parametrelerinin bu şekilde

bilgisayar yazılımları desteği ile modellenmesi ve optimizasyonu istenen özelliklere sahip biyomalzemelerin geliştirilmesi için büyük önem taşımaktadır (Coşkun ve ark., 2016)

4.3.1. Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin Optimizasyonu için Hazırlanan DeneySEL Tasarım

Üç farklı parametrenin CCD ile deneySEL planının hazırlanması öncesinde seçilecek uygun parametre aralıkları önceki çalışmaların incelenmesi ve test çalışmaları ile tespit edildi. Parametre aralıkları elektrolit pH değeri için 4 ile 5, potansiyel değeri için -1.3 V ile -1.8 V, depolama süresi için 20 ile 60 dakika olarak belirlendi. Üç faktörlü 5 seviyeli merkezi kompozit dizayn kullanılarak bir deneySEL üretim planı oluşturuldu. DeneySEL dizaynda %95 güvenirlilik derecesine sahip model oluşturacak şekilde uygun derecelerde parametre seviyeleri belirlendi. Parametreler ve CCD ile belirlenen deneySEL sınır değerleri Çizelge 4.13.'de gösterilmektedir. 3 faktörlü 20 deneyli deneySEL dizayn parametrelerin uygulama değerleri ile Çizelge 4.14.' de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Bağımsız değişkenler ve 5 seviyeli CCD için sınır değerleri

Bağımsız Değişkenler	Kodlar	Seviye				
		-1.682	-1	0	1	1.682
pH	A	3.66	4.00	4.50	5.00	5.34
Potansiyel (V)	B	-1.13	-1.30	-1.55	-1.80	-1.97
Süre (dk)	C	6.36	20.00	40.00	60.00	73.64

Elektrolit pH' ı, uygulanan potansiyel ve depolama süresi parametrelerinin RSM ile optimizasyonu ve modellenmesinde çıktı değeri (Y) olarak korozyon potansiyeli E_{corr} değerleri kullanılmıştır. E_{corr} polarizasyon analizi ile elde edilen Tafel eğrisinden elde edilen bir değer olup malzemenin anti korozyon performansını ve korozyon ortamındaki pasifliğini temsil eden bir değerdir (Qui ve ark., 2011). E_{corr} değerinin anodik (pozitif) yönde ilerlemesi malzemenin daha iyi bir korozyon direncine sahip olduğuna işaret etmektedir (Gopi ve ark., 2013).

Ayrıca başarılı bir modelleme için seçilen çıktı değerinin değişim seviyesi ile bağımsız değişkenlerin değişim seviyelerinin benzer olması tercih edilen bir durumdur.

Korozyon analizleri sonucunda elde edilen verilerden E_{corr} değeri de bu verilerden biridir.

Çizelge 4.14. 20 deneyli deneysel dizayn ve uygulama değerleri

Deney	Kodlanmış bağımsız değişken seviyeleri			Uygulanacak Değişken Değerleri		
	A	B	C	pH	Potansiyel (V)	Süre (dk)
1	-1	-1	-1	4.00	-1.30	20.00
2	1	-1	-1	5.00	-1.30	20.00
3	-1	1	-1	4.00	-1.80	20.00
4	1	1	-1	5.00	-1.80	20.00
5	-1	-1	1	4.00	-1.30	60.00
6	1	-1	1	5.00	-1.30	60.00
7	-1	1	1	4.00	-1.80	60.00
8	1	1	1	5.00	-1.80	60.00
9	-1.682	0	0	3.66	-1.55	40.00
10	1.682	0	0	5.34	-1.55	40.00
11	0	-1.682	0	4.50	-1.13	40.00
12	0	1.682	0	4.50	-1.97	40.00
13	0	0	-1.682	4.50	-1.55	6.36
14	0	0	1.682	4.50	-1.55	73.64
15	0	0	0	4.50	-1.55	40.00
16	0	0	0	4.50	-1.55	40.00
17	0	0	0	4.50	-1.55	40.00
18	0	0	0	4.50	-1.55	40.00
19	0	0	0	4.50	-1.55	40.00
20	0	0	0	4.50	-1.55	40.00

4.3.2. Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin Optimizasyonu için Hidroksiapatit Kaplamaların Üretilmesi

Deneyler öncesinde elektrodpozisyonda kullanılacak CoCrMo biyomalzemeler epoksi içerisine yerleştirildi. Deneylerin aynı şartlarda gerçekleşmesini sağlamak adına epoksi kaplanarak numunelerin açıkta kalan yüzeylerinin tüm numuneler için 0.5 cm^2 boyutlarında olması sağlandı. Kaplanacak yüzeyler farklı numaralarda SiC zımpara kağıdı ile parlak bir yüzey elde edilene kadar zımparalandı. Sonrasında aseton ve etanol karışımı ile ultrasonik olarak temizlendi. Yüzeydeki oksit tabaka 1M HCl ve %10 HF

çözeltileri ile temizlendi. Son olarak saf su ile yıkanıp kurumaya bırakılarak kaplama işlemine hazır hale getirildi. Bu çalışmada parametrelerin optimizasyonu için 20 deneyli bir deneysel üretim planı uygulandı. Üretim planındaki deneyler rastgele uygulandı.

Deneylerde kalsiyum kaynağı olarak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve fosfat kaynağı olarak $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kullanıldı. Hidrojen gazı (H_2) çıkışının olumsuz etkisinin önlenmesi için elektrolite H_2O_2 eklendi. Elektrolit hazırlanırken Ca ve PO_4 gibi malzemelerin konsantrasyonları için bir önceki elektrolit optimizasyonu çalışmasından elde edilen değerler olan 0.05 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 0.04 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kullanıldı. Her bir kaplama deneyi için 50 ml yeni elektrolit hazırlandı. Deneylerde Sigma-Aldrich' den temin edilen kimyasal malzemeler kullanıldı. Elektrolit 18 M Ω ultra saf su (Aqua Solutions) kullanılarak hazırlandı. Deneyler 20 °C sıcaklıkta 3 elektrotlu sistem kullanılarak gerçekleştirildi. Elektrodpozisyonlar EG&G Princeton Applied Research (PAR) model 273A potansiyostat/galvanostat cihazı ile gerçekleştirildi. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, karşıt elektrot olarak platin levha ve çalışma elektrotu olarak CoCrMo biyomalzemeler kullanıldı.

Hidroksiapatit elektrodpozisyonları potansiyostatik olarak Çizelge 4.14.' de gösterilen şekilde farklı elektrolit pH değerlerinde, farklı potansiyellerde ve farklı depolama sürelerinde gerçekleştirildi. Elektrolit pH değerleri nitrik asit (HNO_3) ve amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılarak ayarlandı. Elektrolitler homojenliğin depozisyon boyunca korunması için manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Kaplama deneylerinin detayları Çizelge 4.15.' de gösterilmiştir. Deneylerin sonunda CoCrMo elektrot yüzeyindeki kalan elektrolit saf su ile yıkanarak temizlendi. Hidroksiapatit oluşumunun tamamlanması için numuneler 1 saat boyunca 1 M NaOH çözeltisinde daldırılarak alkali işlem uygulandı. Sonrasında tekrar saf su ile yıkanan kaplamalar açık havada kurutuldu.

Çizelge 4.15. Elektrodpozisyon Deney Parametreleri

Elektrolit içeriği			Sıcaklık (°C)	Süre (dak)	Potansiyel (-V)	pH
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (M)	H_2O_2 (ml/l)				
0.05 M	0.04 M	20	20	6.36 - 73.64	1.13 - 1.97 V	3.66 - 5.34

4.3.3. Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin Optimizasyonu için RSM Modelinin Formülasyonu

Deneylerden elde edilen verilerin regresyon analizleri Design Expert 7.0.0 (Stat-Ease, Inc. Minneapolis, USA) yazılımı ile yapılmıştır. Çıktı değerlerine en uygun modelin seçilmesi amacıyla muhtemel modeller (lineer, kuadratik ve kübik) denenmiş ve kuadratik model seçilmiştir. Değişkenlerin bağımsız etkileri ve karşılıklı etkileşim durumları incelenmiştir. Üretilen hidroksiapatit kaplamalara ait çıktı (Y) değerleri modelde oluşturulan 2. dereceden eşitlikte kullanılmıştır. Deneysel E_{corr} değerleri (Y) ile bağımsız değişkenler (A, B, C; pH, Potansiyel, Süre) arasındaki ilişki ve etkileşim model denklemi (4.16) ile incelenmiştir.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i X_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} X_i^2 + \sum \sum_{i < j}^3 b_{ij} X_i X_j \quad (4.16)$$

Eşitlikte Y modelde kullanılan çıktı yani E_{corr} değeri, b_0 denge sabiti, b_i lineer etki sabiti, b_{ii} karesel etki sabiti, b_{ij} etkileşim terimi sabiti, X_i i. bağımsız değişken ve X_j j. bağımsız değişkendir.

Modelin istatistiksel testi varyans analizi (ANOVA) ile yapılmıştır. ANOVA sonuçlarına göre model %95 güvenilirlik değeri sergilemiştir. Modelin istatistiksel performansı F-değer testi ile incelenmiştir. Seçilen elektrodpozisyon parametrelerinin ayrı ayrı ve bütünleşik etkisi yüzey grafikleri ile incelenmiştir.

4.3.4. Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin Optimizasyonu için RSM Modelinin Analizi

İdeal potansiyel, pH ve süre değerlerinin tespit edilmesi ve depozisyon parametrelerinin korozyon özelliklerine etkisi RSM kullanılarak başarılı bir şekilde modellenmiştir. Bağımsız değişkenler ile beklenen ve deneysel çıktı (E_{corr}) değerleri Çizelge 4.16.' da gösterilmektedir. Model denklemi (4.16) Design Expert yazılımı ile çözümlenerek E_{corr} değerlerini üreten eşitlik (4.17) elde edilmiştir. Eşitlik (4.17) şu şekilde ifade edilir:

$$Y = 0.6914 - 0.0157A + 0.0466B - 0.0098C + 0.0461AB - 0.0469AC - 0.0794BC + 0.0325A^2 + 0.0210B^2 + 0.0180C^2 \quad (4.17)$$

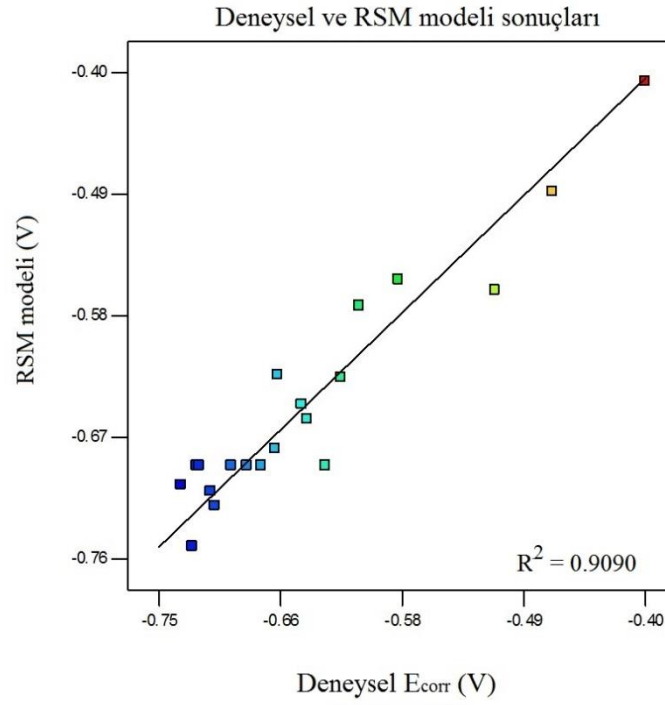
Eşitlikte A elektrolit pH değeri, B uygulanan potansiyel, C depolama süresi ve Y

değerleri E_{corr} değerlerini temsil etmektedir.

Çizelge 4.16. Deneysel değerler ve RSM model sonuçları

Deney	Uygulanan Parametre Değerleri			E_{corr} (V)	
	pH	Potansiyel (V)	Süre (dk)	Deneysel	RSM Modeli
1	4.00	-1.30	20.00	-0.711	-0.721
2	5.00	-1.30	20.00	-0.727	-0.751
3	4.00	-1.80	20.00	-0.511	-0.561
4	5.00	-1.80	20.00	-0.404	-0.407
5	4.00	-1.30	60.00	-0.470	-0.488
6	5.00	-1.30	60.00	-0.735	-0.706
7	4.00	-1.80	60.00	-0.649	-0.646
8	5.00	-1.80	60.00	-0.668	-0.679
9	3.66	-1.55	40.00	-0.608	-0.573
10	5.34	-1.55	40.00	-0.621	-0.626
11	4.50	-1.13	40.00	-0.714	-0.710
12	4.50	-1.97	40.00	-0.580	-0.554
13	4.50	-1.55	6.36	-0.666	-0.624
14	4.50	-1.55	73.64	-0.645	-0.657
15	4.50	-1.55	40.00	-0.632	-0.691
16	4.50	-1.55	40.00	-0.678	-0.691
17	4.50	-1.55	40.00	-0.699	-0.691
18	4.50	-1.55	40.00	-0.724	-0.691
19	4.50	-1.55	40.00	-0.722	-0.691
20	4.50	-1.55	40.00	-0.688	-0.691

Çizelge 4.16.' da görüldüğü gibi deneysel sonuçlar ile model verileri arasında oldukça yüksek bir uyum vardır. Deneysel ve model tarafından öngörülen değerler Şekil 4.13.' de grafiksel olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.40. E_{corr} için Deneyisel (kareler) ve RSM model (doğru) değerleri

Belirlenen modelin istatistiksel olarak geçerliliği ANOVA ile incelenmiştir. Model terimlerinin geçerliliği olasılık $(P) > F$ değerleri ile açıklanır. Eğer $(P) > F$ değeri 0.05 değerinden küçükse terim geçerli olarak tanımlanır. Eğer $(P) > F$ değeri 0.05 değerinden büyükse terim geçerli olarak kabul edilemez (Yücel, 2008). ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.17.' de verilmiştir.

Model için hesaplanan F-değeri olan 11.09 modelin istatistiksel olarak başarılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca 0.001154 olan hata değeri yine modelin geçerliliğini ve deney verileri ile uyumunu gösteren bir başka ölçüttür. Determinasyon katsayısı R^2 değeri 0.9090 olarak hesaplanmıştır.

Bu R^2 değeri modelin deneysel değerleri üretmede oldukça başarılı olduğunu göstermektedir. Modelleme çalışması seçilen deney parametrelerinin birbirleri arasında önemli bir bağlantının olduğunu ortaya çıkarmıştır. Modelin 1.46 olan uyumsuzluk (Lack of Fit) değeri geçerli olmayan (anlamlı değil) bir değerdir. Geçersiz bir uyumsuzluk terimi modelin geçerliliğini gösteren bir başka faktördür.

Çizelge 4.17. ANOVA analiz sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kuadratik Ortalama	F-değer	P-değer (Prob> F)	Durum
Model	0.14	9	0.016	11.09	0.0004 ^a	Anlamlı
pH (A)	3.380E-003	1	3.380E-003	2.38	0.1537 ^b	Anlamlı değil
Potansiyel (B)	0.030	1	0.030	20.90	0.0010 ^a	Anlamlı
Süre (C)	1.309E-003	1	1.309E-003	0.92	0.3595 ^b	Anlamlı değil
AB	0.017	1	0.017	12.00	0.0061 ^a	Anlamlı
AC	0.018	1	0.018	12.39	0.0055 ^a	Anlamlı
BC	0.050	1	0.050	35.52	0.0001 ^a	Anlamlı
A ²	0.015	1	0.015	10.70	0.0084 ^a	Anlamlı
B ²	6.338E-003	1	6.338E-003	4.47	0.0607 ^b	Anlamlı değil
C ²	4.652E-003	1	4.652E-003	3.28	0.1003 ^b	Anlamlı değil
Residual	0.014	10	1.419E-003			
Lack of Fit	4.17E-003	5	1.683E-003	1.46	0.3445 ^b	Anlamlı değil
Pure Error	5.772E-003	5	1.154E-003			
Cor Total	0.16	19				
R ² = 0.9090						

Model terimlerinin etkinliği (anlamlılığı) P-değerine göre belirlenebilir. Çizelge 4.17. ile verilen ANOVA sonuçlarına bakıldığında B, uygulanan potansiyel, AB, AC, BC ve A² terimleri nispeten daha etkin terimlerdir. Değişken A (elektrolit pH değeri), C (depolama süresi), B² ve C² terimleri nispeten daha az etkin terimlerdir. Buradan elektrolit pH teriminin karesinin hidroksiapatit kaplamalar üzerinde etkin olduğu, uygulanan potansiyelin değerinin de önemli bir faktör olduğu görülmüştür. Ayrıca karşılıklı etki terimlerinin (AB, AC, BC) etkinliği parametrelerin karşılıklı etkileşimlerinin dikkate değer olduğunu göstermektedir.

4.3.5. Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin Yüzey Grafiklerinin İncelenmesi

Seçilen elektrodpozisyon parametrelerinin karşılıklı etkileşimleri yüzey grafikleri yardımıyla incelenmiştir. Design Expert yazılımı kullanılarak Uygulanan potansiyel - pH, pH - depolama süresi ve uygulanan potansiyel - depolama süresi için yanıt yüzey analiz grafikleri oluşturulmuştur. Etkileşim grafikleri Şekiller 4.41. - 4.43.' de verilmiştir.

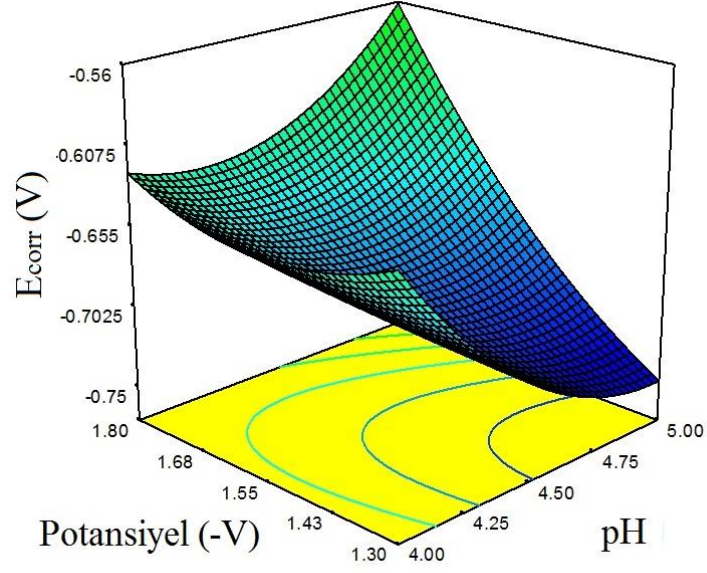
RSM modeli analizlerine göre elektrolit pH değerindeki artış hidroksiapatit kaplamaların korozyon direncini yani kaplama kalitesini arttırmaktadır. Önceki

hidroksiapatit çalışmalarında da benzer şekilde pH değerindeki artışın kaplamaların korozyon direncine olumlu etki yaptığı gözlenmiştir (Shirkhanzadeh, 1998). Bununla birlikte parametrelerin çapraz etkileşim grafiklerine bakıldığında pH değerinin diğer parametrelerin doğru değerleri ile uygulandığında daha etkili olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.41.' de gösterilen uygulanan potansiyel ile elektrolit pH' ı etkileşimi incelendiğinde elektrolit pH değeri 5.00 iken artan potansiyel değerlerinin kaplamaların E_{corr} değerini pozitif yönde arttırdığı gözlenmiştir. Artan pH değerlerinde korozyona daha dayanıklı hidroksiapatit üretiminin gerçekleştirilebildiği görülmektedir. Fakat bu pH değeri -1.8 V gibi yüksek bir potansiyel değeri ile uygulandığında etkili olmaktadır. Uygulanan potansiyel -1.3 V iken pH değerindeki artış E_{corr} değerleri üzerinde pek etkili olmamıştır. Şekil 4.41.' deki grafiğe göre yüksek pH değeri yüksek potansiyel değeri ile birlikte etkili olmaktadır.

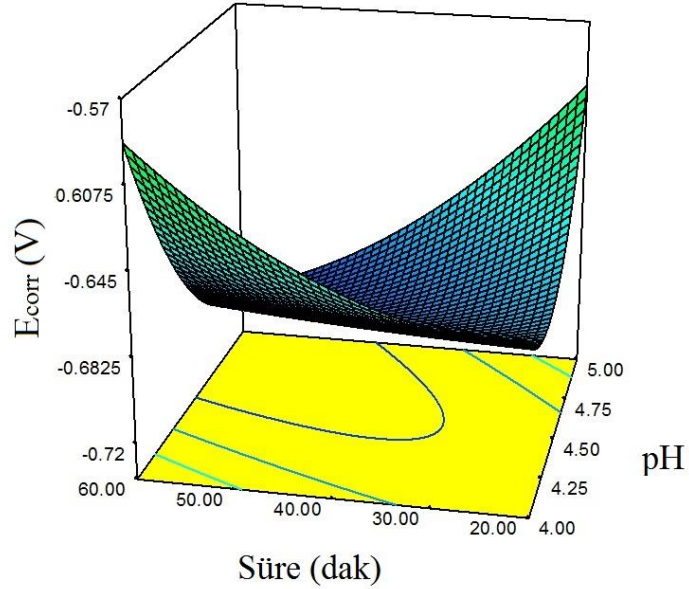
Şekil 4.42.' de verilen depolama süresi ve pH değeri arasındaki etkileşimi gösteren yanıt yüzey grafiği incelendiğinde düşük depolama sürelerinde pH değerindeki artışın E_{corr} değerlerini ve kaplama kalitesini olumlu etkilediği görülmüştür. Yüksek depolama sürelerinde ise pH artışı aynı olumlu etkiyi göstermemiştir. Şekil 4.42.' deki etkileşime göre yüksek elektrolit pH değeri düşük depolama süresi ile birlikte uygulanmalıdır. Bu durumun nedeni muhtemelen yüksek pH değerinin elektrolit içerisindeki Ca iyonlarını yüksek OH yoğunluğu ile $Ca(OH)_2$ olarak çökmesine neden olmasından dolayıdır. Düşük pH değerlerinde ise kaplama kalitesi depolama süresinin artması ile birlikte artmaktadır. Yüksek pH değerindeki elektrolitin alkali doğası hidroksiapatit oluşumunu desteklerken, yüksek depolama sürelerinde Ca iyonlarının çökmesi kaplama kalitesinde olumsuz etki yapmaktadır. Ca yetersizliği CaP kaplamaların gevşek ve kırılkan olmasına yol açarak düşük korozyon direncini netice vermektedir. Şekil 4.42.' de verilen etkileşim grafiği pH 5.00 değerinin 20 dakikalık bir üretim süresi ile uygulanması gerektiğini göstermektedir.

Şekil 4.43.' deki yanıt yüzey grafiğinde görüldüğü gibi uygulanan potansiyel ile depolama süresi arasında önemi bir etkileşim bulunmaktadır. Faraday kanununa göre elektrotlara verilen elektrik yükü yüksek potansiyel-düşük depolama süresi ile düşük potansiyel-yüksek depolama süresi durumlarında aynı olmaktadır. Yani verilen elektrotlara aynı yükün verilmesi için uygulanan potansiyel arttıkça depolama süresi azaltılmalıdır. Bu durum potansiyel-süre etkileşimini gösteren yüzey grafiğinde

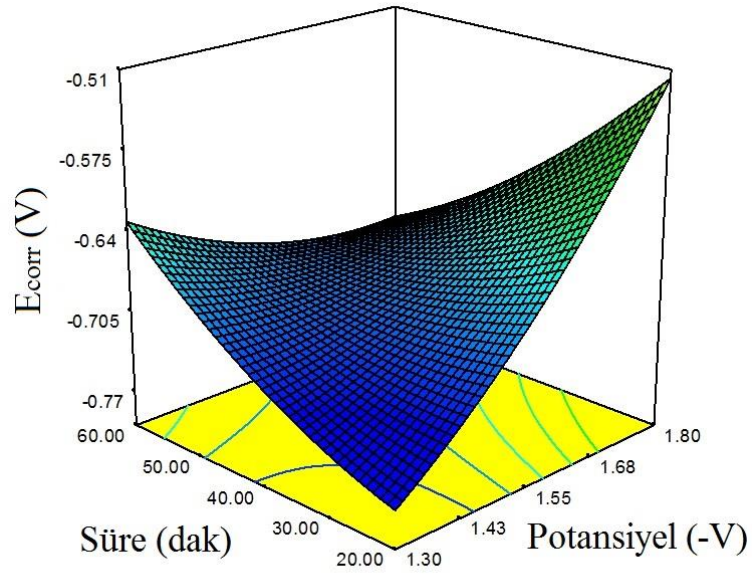
görülmektedir. Benzer davranış önceki çalışmalarda da gözlenmiştir (Blackwood ve ark., 2009). Şekil 4.43.' e göre en pozitif E_{corr} değeri -1.8 V ile 20 dakika depolama süresinde gözlenmiştir.



Şekil 4.41. Potansiyel ve pH parametreleri arasındaki etkileşimi gösteren yüzey grafiği



Şekil 4.42. Süre ve pH parametreleri arasındaki etkileşimi gösteren yüzey grafiği



Şekil 4.43. Potansiyel ve pH parametreleri arasındaki etkileşimi gösteren yüzey grafiği

4.3.6. Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin Optimizasyonu ve Modelin Doğrulanması

Model denklemi (4.17)' in türevinin sıfıra eşitlenerek çözümlenmesiyle optimize edilmiş depolama parametreleri elde edilir. Hesaplamalar sonucunda uygulanan potansiyelin ideal değeri -1.8 V, elektrolit pH' ı 5.00 ve depolama süresi 20 dakika olarak bulunmuştur. Optimize edilen parametreler 4. deneyin parametreleri ile aynıdır. İdeal deney koşullarının deneysel dizayn içerisinde bulunmuş olması deney aralıklarının doğru seçilmiş olduğunu göstermektedir. Bu değerler önceki bölümde incelenen yanıt yüzey grafikleri ile de doğrulanmaktadır. Modelin doğrulanması için optimize koşullarda yapılan tekrar deneyinde deneysel E_{corr} değeri -0.413 V olarak bulunmuştur. Bu değer RSM modeli tarafından öngörülen -0.407 V değerine oldukça yakın olup, model çalışmasının başarılı olduğunu göstermektedir.

4.3.7. Farklı Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların EIS Analizleri

Farklı potansiyel, pH ve süre değerlerinde üretilen 20 farklı hidroksiapatit kaplamaların SBF içerisindeki korozyon direnci EIS tekniği ile incelenmiştir. Analizler galvonostat/potansiyostat cihazı (PARSTAT 4000) kullanılarak 3 elektrotlu sistemle gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak sırasıyla

hidroksiapatit kaplı CoCrMo alaşımlar, platin levha ve Ag/AgCl kullanılmıştır. Korozyon analizlerinde laboratuvarda hazırlanan sentetik vücut sıvısı (SBF) kullanılmıştır. SBF içeriği Çizelge 4.18.'de verildiği gibi Ringer tipi (Cold Spring Harbor Protocols) hazırlanmıştır. SBF' nin pH değeri vücut sıvısı ile aynı olacak şekilde TRIS (hidroksimetil) aminometan kullanılarak 7.4 ± 0.2 e ayarlanmış ve tüm korozyon deneyleri boyunca sıcaklığı vücut sıcaklığı olan 37 ± 2 °C değerinde sabit tutulmuştur.

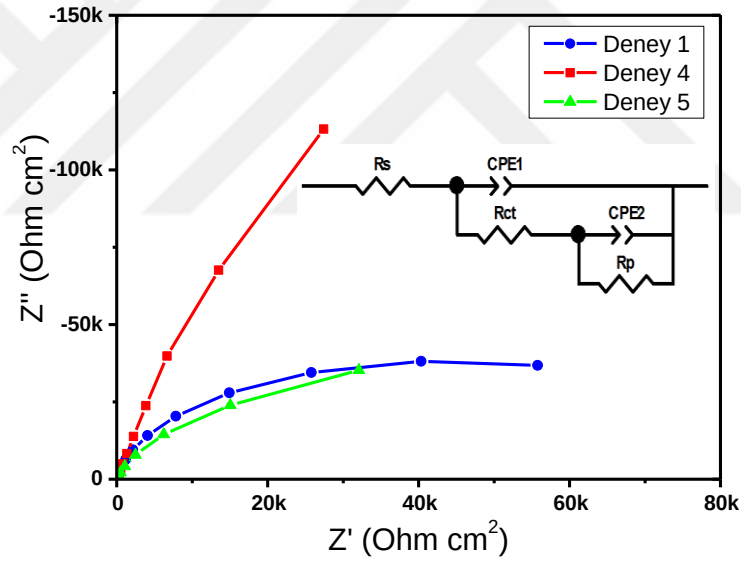
Çizelge 4.18 SBF İçeriği

İçerik	Konsantrasyon (g/l)
NaCl	7.2
KCl	0.37
CaCl ₂	0.17
TRIS	Gerektiği kadar

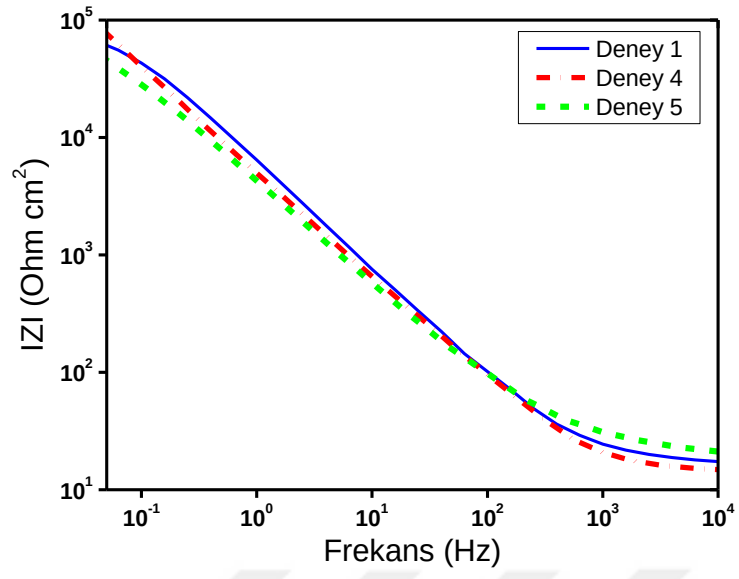
Üretilen hidroksiapatit kaplamalar EIS analizleri 0.02 Hz - 10 KHz aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Sinyal gerilimi olarak $\Delta E=10$ mV uygulanmıştır. EIS analizleri sonucunda Nyquist ve Bode grafikleri elde edilmiştir. EIS sonuçları Şekiller 4.44. - 4.49' da gösterilmektedir. Nyquist eğrilerine bakıldığında numunelerde kaplama/çözelti ara yüzeyine karşılık gelen yarım dairesel kısmın oluştuğu görülmektedir. Korozyon direnci arttıkça Nyquist grafiğindeki yarım dairenin çapı artmaktadır (Song ve ark., 2008). Bode grafiği ile gösterilen düşük frekanstaki empedans değeri de malzemenin korozyon direncini gösteren faktörlerden biridir. Özellikle düşük frekans bölgesindeki yüksek empedans daha yüksek korozyon direncine işaret etmektedir (Zhang ve ark., 2012). 4 nolu deney koşulları RSM modeli ile belirlenen ideal koşullar olduğundan dolayı bu deney ile üretilen kaplamanın yüksek bir korozyon direncine sahip olması beklenir. Şekil 4.44. ve 4.46.' da görüldüğü gibi deney 4 ile üretilen kaplamanın Nyquistik yarıçapı diğerlerine göre oldukça fazladır. Şekil 4.45.' de görüldüğü gibi 4. nolu numunenin düşük frekans bölgesinde empedans değeri $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ seviyelerinde olup beklenildiği gibi diğer numunelere kıyasla yüksektir.

Şekil 4.46.'da görüldüğü gibi 7, 11 ve 14 nolu deneylerde üretilen numunelerin korozyon direnci nispeten düşüktür. Deney 11 ile üretilen kaplamanın potansiyel değeri deneysel plan içerisinde en düşük değer olan -1.13 V' dur. Bu numune CCD ile dizayn

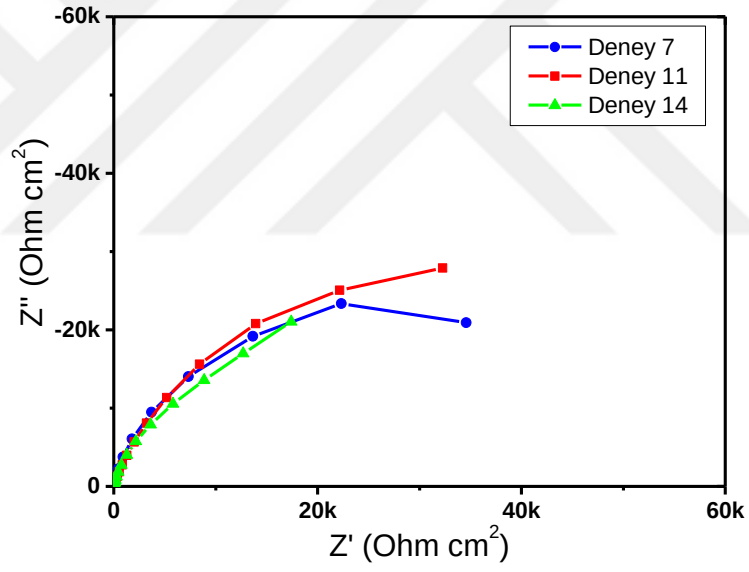
edilen deneysel plandaki en düşük potansiyel değerini test etmektedir. Muhtemelen bu düşük potansiyel değeri iyi kalitede bir hidroksiapatit kaplama oluşumuna engel olmaktadır. 14 nolu deney deneysel plandaki en yüksek depolama süresini test eden deneydir. Deneysel plandaki en yüksek süre olan 73.6 dakikalık depolama süresi muhtemelen ilerleyen srelerde Ca(OH)_2 çökelmesine neden olarak Ca eksik elektrolit sıvısında zayıf ve kırılğan yapıda bir hidroksiapatit oluşumu meydana getirmiştir. 15-20. deneyler kontrol deneyleri olup aynı üretim parametrelerine sahiptir. Bu deneylerle üretilen kaplamalardan benzer korozyon direnci davranışları beklenmektedir. şekil 4.47. ve 4.48.' de 17. ve 18. deneylere ait Nyquist grafikleri ZView modelleriyle verilmiştir. Her iki numunenin Nyquist davranışları beklendiği gibi oldukça benzerdir. Ayrıca şekil 4.49.' de 18-20. deneylere ait Bode grafiği de bu numunelerin benzer korozyon direnci davranışını göstermektedir.



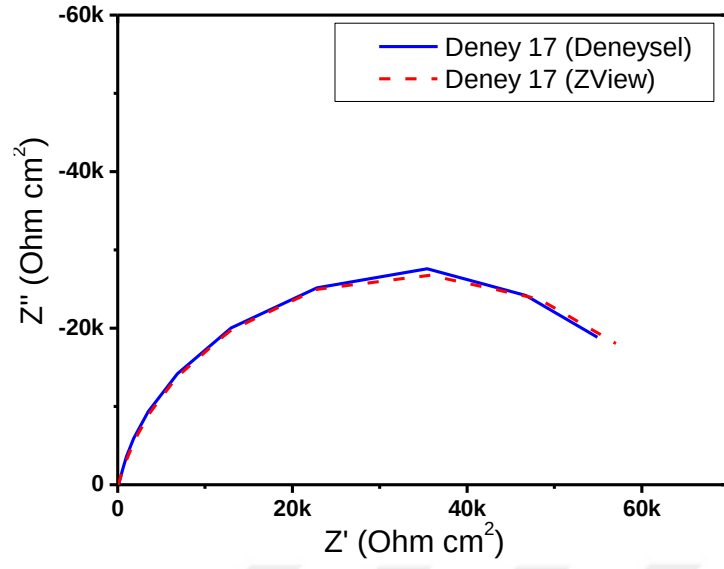
şekil 4.44. Deneyler 1, 4 ve 5 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre



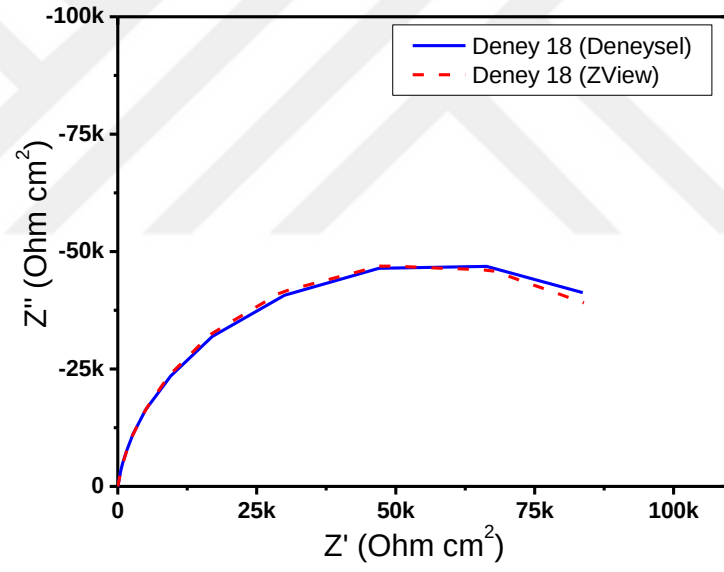
Şekil 4.45. Deneyler 1, 4 ve 5 ile üretilen kaplamaların Bode grafikleri



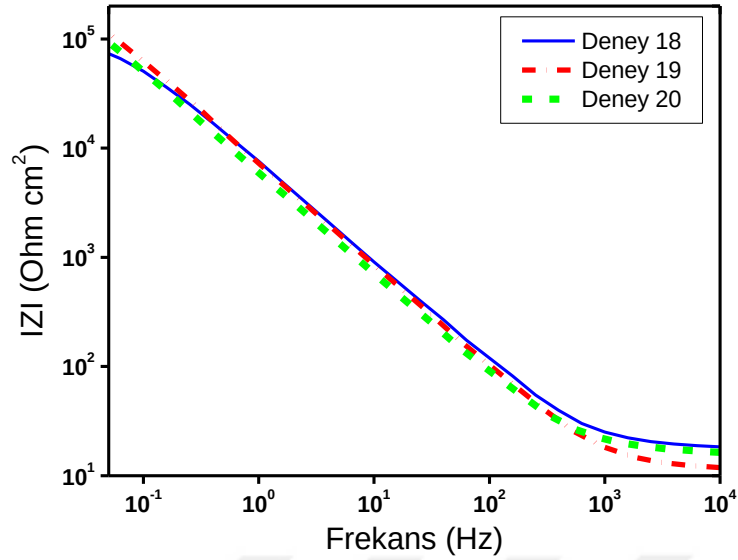
Şekil 4.46. Deneyler 7, 11 ve 14 ile üretilen kaplamaların Nyquist grafikleri



Şekil 4.47. Deney 17 ile üretilen kaplamanın deneysel ve ZView Nyquist grafiği



Şekil 4.48. Deney 18 ile üretilen kaplamanın deneysel ve ZView Nyquist grafiği



Şekil 4.49. Deneyler 18, 19 ve 20 ile üretilen kaplamaların Bode grafikleri

EIS analizleri ZView yazılımı ile modellenmiş ve eşdeğer devre elemanları hesaplanmıştır. ZView modellemesinde kullanılan eşdeğer devre Şekil 4.44.' de (iç kısım) verilmiştir. EIS sonuçlarına uygulanan ZView modellemesine ait eşdeğer devre verileri Çizelge 4.19.' de gösterilmektedir. Devredeki R_s çözelti direncini, R_{ct} yüzeydeki porlu yapıyı temsil eden yük transfer direncini, R_p ise polarizasyon yani porlu yapının altındaki asıl hidroksiapatit kaplamanın direncini temsil etmektedir (Drevet ve ark., 2012). CPE sabit faz elemanı olup, malzemeye ait ideal olmayan kapasitif etkiyi temsil etmektedir. CPE_1 yüzeydeki porlu yapının CPE_2 ise hidroksiapatit kaplamaya ait kapasitif özellikleri temsil etmektedir (Qui ve ark., 2011). Yüzeydeki porlar, kaplamanın sızdırması gibi çeşitli nedenlerden dolayı kaplamaların kapasitif özellikleri idealden sapma göstermektedir (Jamesh ve ark., 2012). ZView modellemesinin deneysel sonuçlarla uyumu Şekil 4.47. ve 4.48.' de görüldüğü gibi oldukça yüksektir. R_p değerlerine bakıldığında bazı numunelerin $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ seviyelerinde yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir. Nyquist ve Bode grafiklerinde olduğu gibi optimize şartlarda üretilen 4 nolu numune ZView sonuçlarında da yüksek bir korozyon direnci özelliği sergilemiştir.

Arayüz direnci olan R_{ct} ' nin genel olarak 10^1 - $10^2 \Omega \text{ cm}^2$ seviyesindedir. R_s değerleri tüm numunelerde $10^1 \Omega$ seviyelerindedir. Korozyon sıvısı için beklenen şekilde küçük bir direnç değeri olan bu değer ve R_{ct} değerleri ZView modellemesinin

tüm numuneler için kararlı bir model olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.19 ZView eşdeğer devre verileri

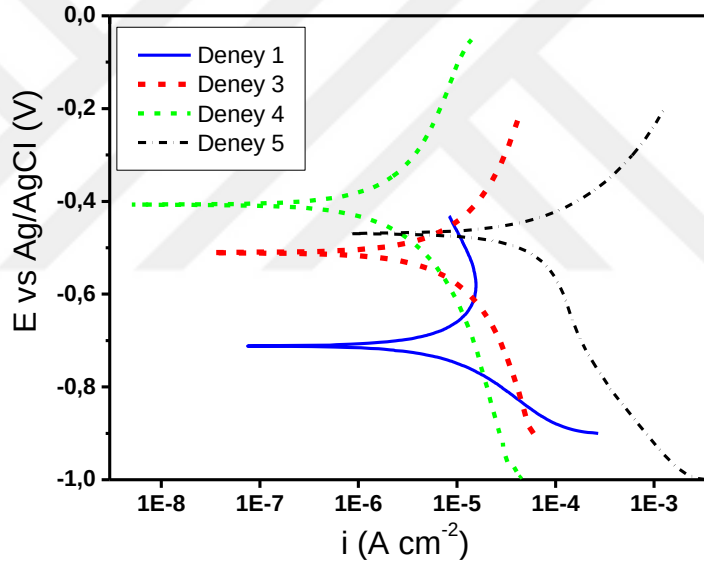
Deney	$R_s (\Omega)$	CPE_1	CPE_{1-n}	$R_{ct} (\Omega \text{ cm}^2)$	CPE_2	CPE_{2-n}	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$
1	33.69	3.3309E-6	0.9347	26.82	1.8292E-6	0.9012	8.71E4
2	32.45	5.1172E-6	0.9360	44.44	1.0984E-6	0.9199	9.82E5
3	33.45	2.6335E-6	0.8509	8.31	1.2048E-6	0.8614	8.25E3
4	29.31	4.5393E-6	0.8945	1704	1.1503E-6	0.9538	1.68E6
5	39.92	1.9324E-6	0.8776	30.84	2.2769E-6	0.8616	8.84E4
6	27.62	1.6296E-6	0.8347	5.78	3.0809E-6	0.9671	2.33E5
7	28.87	3.4514E-6	0.9902	7.81	1.1948E-6	0.8311	5.04E4
8	28.35	4.6092E-6	0.9261	34.23	1.2853E-6	0.9097	5.06E5
9	34.09	3.9174E-6	0.9461	99.70	6.4218E-7	0.9303	3.33E6
10	32.87	3.9381E-6	0.9366	47.90	7.1834E-7	0.9233	1.08E6
11	31.09	1.887E-6	0.8141	42.10	2.0037E-6	0.9535	7.41E4
12	91.77	1.2975E-6	0.8957	7.49	1.3224E-6	0.8948	2.55E5
13	30.37	4.8816E-6	0.9474	2374	9.8499E-7	0.9974	1.65E6
14	33.3	3.8579E-6	0.8929	30402	5.3400E-6	0.8591	7.84E4
15	36.19	3.1104E-6	0.9953	15.17	1.4982E-7	0.8669	1.38E5
16	31.83	4.0363E-6	0.9321	18.84	1.8940E-6	0.9174	3.63E5
17	85.47	3.1762E-7	0.8223	142.5	1.0554E-6	0.8768	6.77E4
18	35.14	2.655E-6	0.9019	16.42	1.3504E-6	0.9401	1.09E5
19	23.04	4.4233E-6	0.9399	34.87	9.7247E-7	0.9242	3.11E5
20	39.02	2.0214E-6	0.9028	15.86	1.1170E-6	0.8935	6.65E5

4.3.8. Farklı Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların Potansiyodinamik Polarizasyon (TAFEL) Analizleri

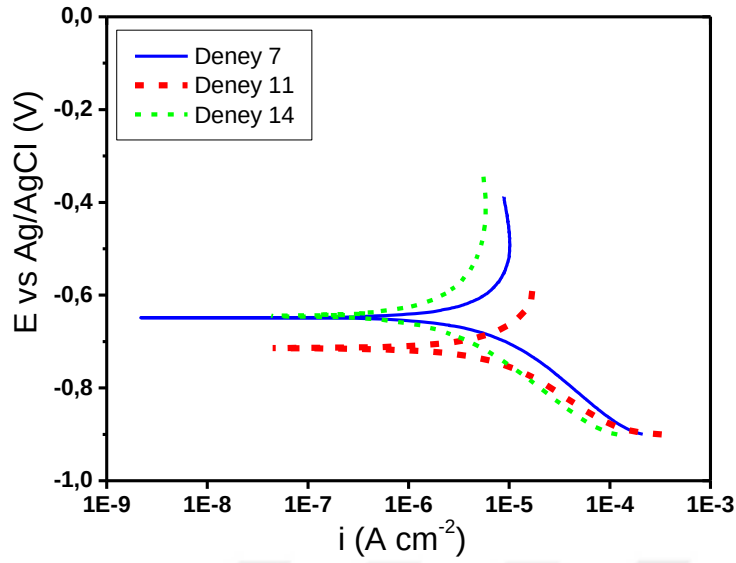
Numunelerin EIS analizlerinin ardından PARSTAT 4000 galvanostat/pontasiyostat cihazı ile potansiyodinamik polarizasyon analizi yapılmıştır. Analizler 1 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. TAFEL analizlerinden elde edilen korozyon potansiyeli (E_{corr}) değeri malzemenin korozyon ortamındaki aktif-pasif davranışı ve kararlılığı durumunu temsil eden bir parametredir (Gopi ve ark., 2013). Daha anodik E_{corr} değerleri korozyon ortamında daha pasif bir davranışı göstermekte ve numunenin bariyer özelliğinin iyi olduğuna işaret etmektedir (Qui ve ark., 2011). Polarizasyon analizlerinden elde edilen E_{corr} değerleri RSM modelinde sonuç parametresi olarak kullanılmıştır. Çeşitli numunelere ait Tafel grafikleri Şekiller 4.50.-

4.52. ile verilmiştir. Tüm numunelere ait E_{corr} değerleri Çizelge 4.16.' da gösterilmiştir.

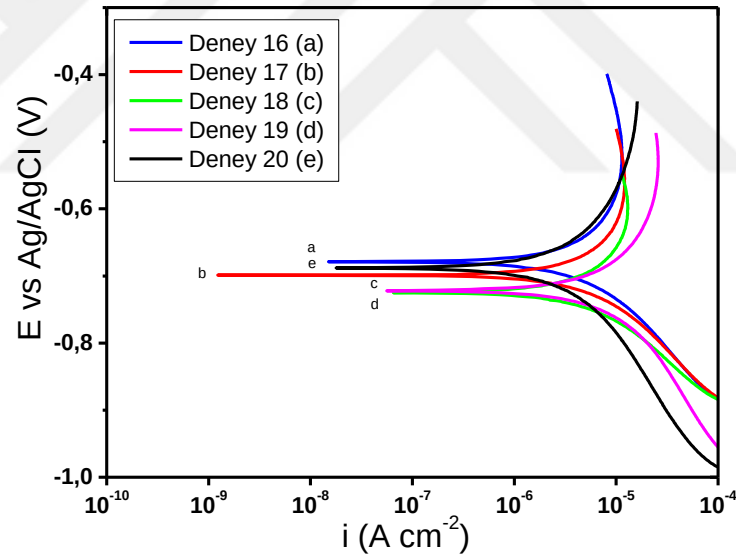
Şekil 4.50.' de görüldüğü gibi optimize şartlarda üretilen 4. deney -0.4 V ile en pozitif E_{corr} değerine sahiptir. Bu değer RSM modeli ile yapılan optimizasyon çalışmasının başarılı olduğunu göstermektedir. Deney 5 ile üretilen hidroksiapatit kaplama oldukça pozitif bir E_{corr} değeri sergileyerek iyi bir numune olarak öne çıkmaktadır. EIS sonuçları ile benzer olarak da deney 7, 11 ve 14 ile üretilen kaplamalar daha katodik E_{corr} değerleri sergileyerek (Şekil 4.51.) zayıf korozyon direncine sahip numuneler olarak öne çıkmaktadırlar. Şekil 4.52.' de aynı şartlarda yapılan kontrol deneyleri olan 16-20. deneylere ait sonuçlar verilmektedir. Bu deneylere ait E_{corr} verilerinin oldukça benzer olup örtüşmesi oluşturulan modelin ve seçilen sonuç parametresinin doğruluğunu göstermektedir.



Şekil 4.50. Deneyler 1, 3, 4 ve 5 ile üretilen kaplamaların Tafel eğrileri



Şekil 4.51. Deneyler 7, 11 ve 14 ile üretilen kaplamaların Tafel eğrileri

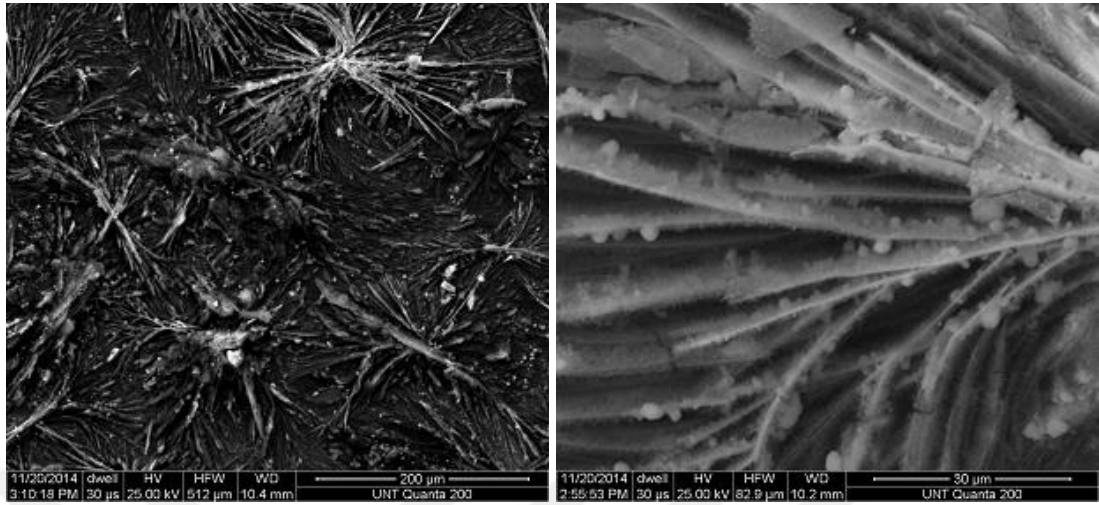


Şekil 4.52. Deneyler 16-20 ile üretilen kaplamaların Tafel eğrileri

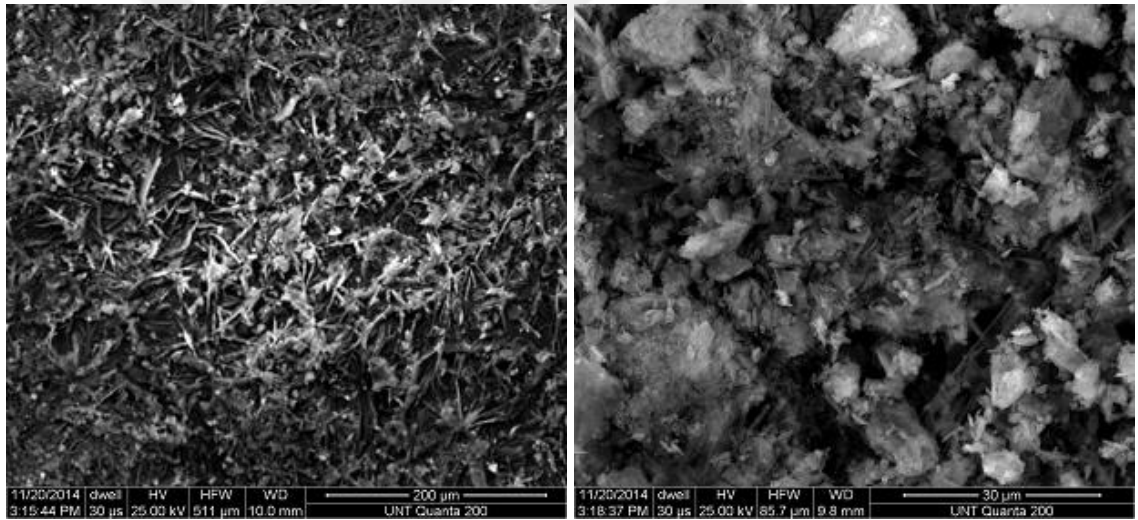
4.3.9. Farklı Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların SEM ve EDX Analizleri

Farklı parametrelerde üretilen hidroksiapatit kaplamaların yüzey morfolojilerinin ve hidroksiapatit kristal yapısının incelenmesi amacıyla bazı numunelere taramalı elektron mikroskobu ile (FEI Quanta 200 ESEM) ile yüzey görüntüleri alınmıştır.

Şekiller 4.53 - 4.60.' da çeşitli numunelere ait SEM görüntüleri verilmektedir.

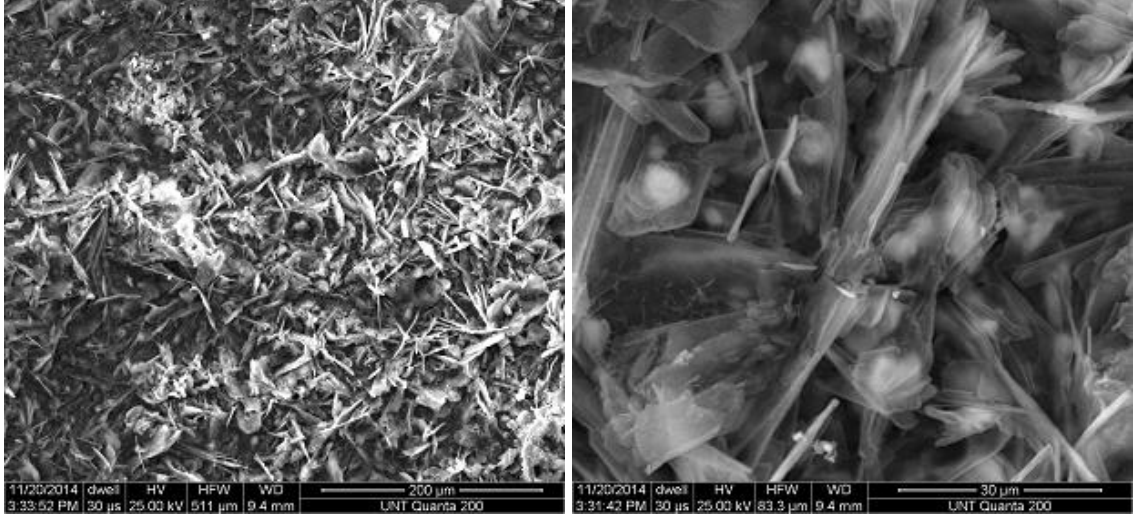


Şekil 4.53. Deney 1 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

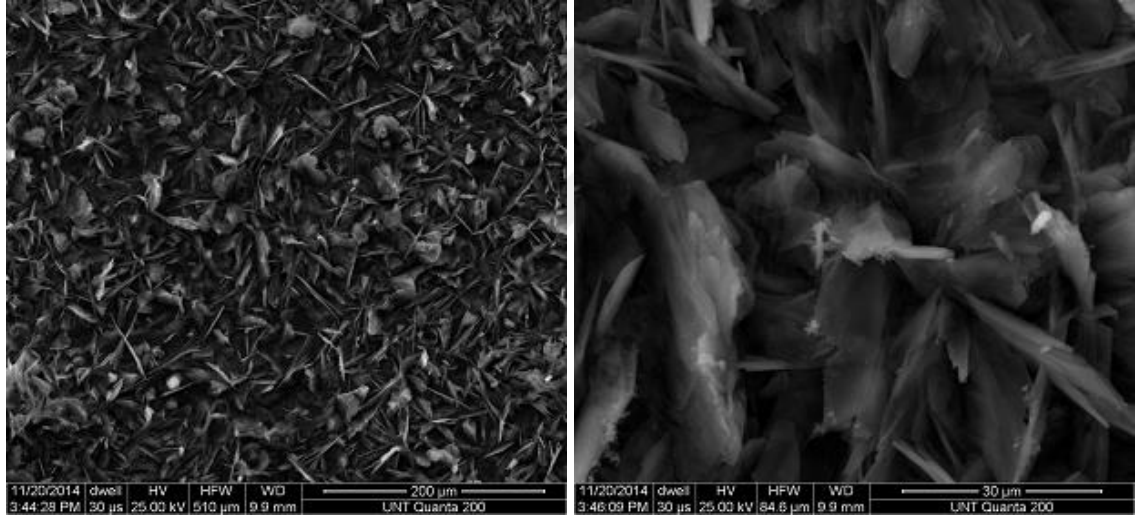


Şekil 4.54. Deney 2 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

1. ve 6. deneye ait düşük büyütme görüntülerde hidroksiapatit kristallerinin yüzeyi sıkı paketli bir şekilde doldurmadığı görülmektedir. Bu durum bu numunelerin düşük korozyon direncini açıklamaktadır. Ayrıca yüksek büyütme görüntüde görülen küresel tanecikler OH^- eksikliğinden kaynaklanan ikinci bir kristallenmeden dolayı olduğu düşünülmektedir. 2. ve 3. deneylerde üretilen numunelerde de istenen ölçüde sıkı yerleşmiş düzenli bir hidroksiapatit oluşumu gözlenmemiştir.

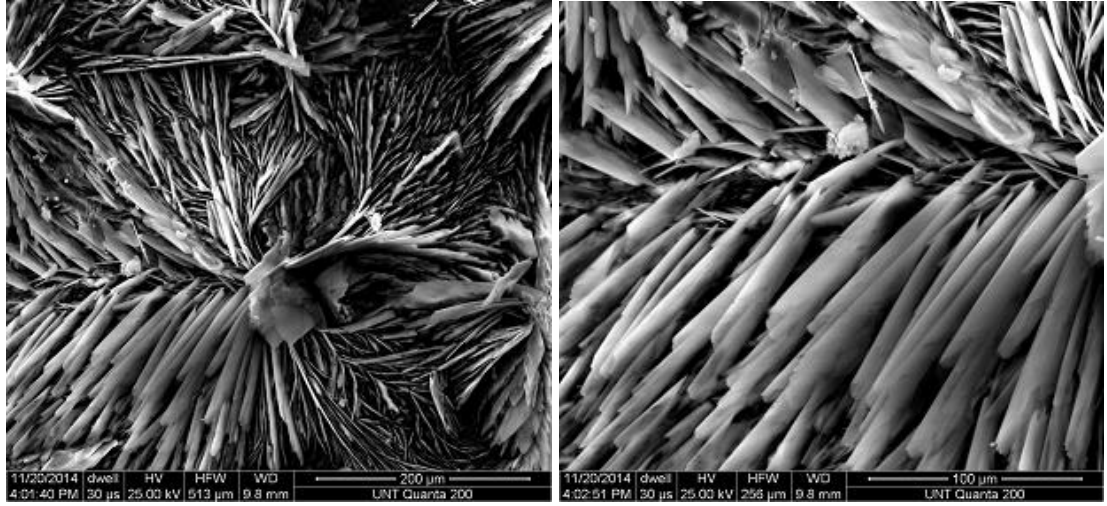


Şekil 4.55. Deney 3 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri



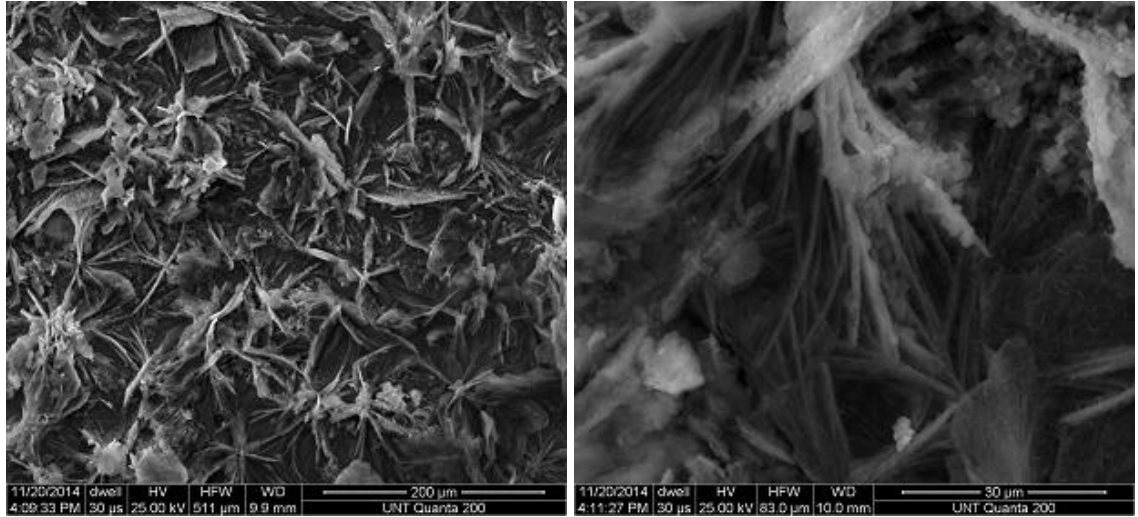
Şekil 4.56. Deney 4 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

Optimize şartlarda üretilen 4. deneye ait SEM görüntüleri oldukça düzgün yapıda hidroksiapatit yapıyı göstermektedir. Özellikle bu numuneye ait yüksek büyütme görüntü güçlü ve sıkı yapılı bir hidroksiapatit oluşumuna işaret etmektedir. Bu durum 4. numunenin polarizasyon ve aşağıda açıklanan EDX analizi ile doğrulanmıştır.

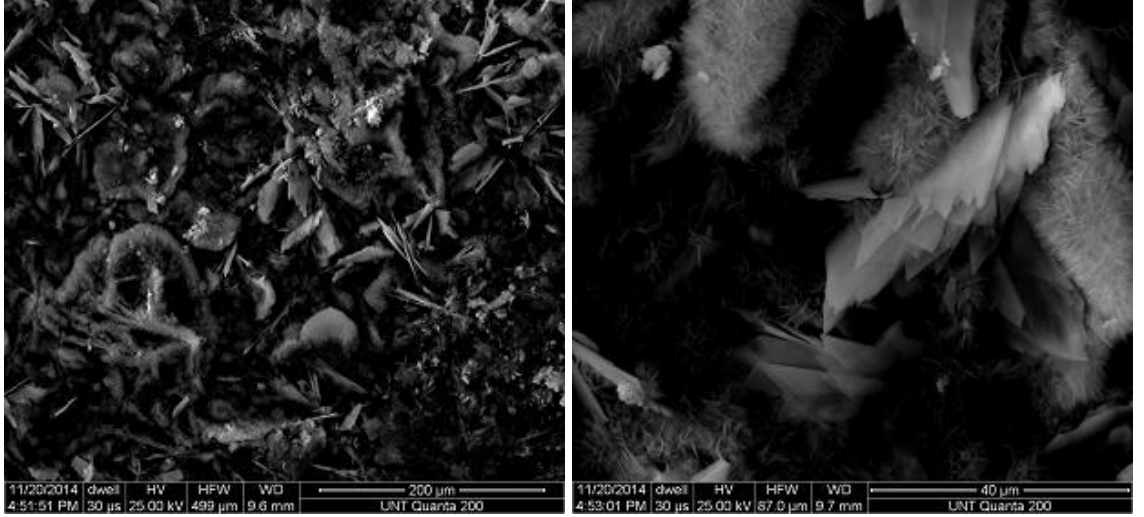


Şekil 4.57. Deney 5 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

Polarizasyon analizi ve RSM model öngörülerine göre korozyon direnci yüksek bir numune olarak öne çıkan 5. deneye ait SEM görüntüleri bu durumu doğrulamaktadır. Bu numunenin oldukça düzgün ve sıkı paketlenmiş levhasal hidroksiapatit kristalleri yüksek bir korozyon direnci sağlamaktadır.

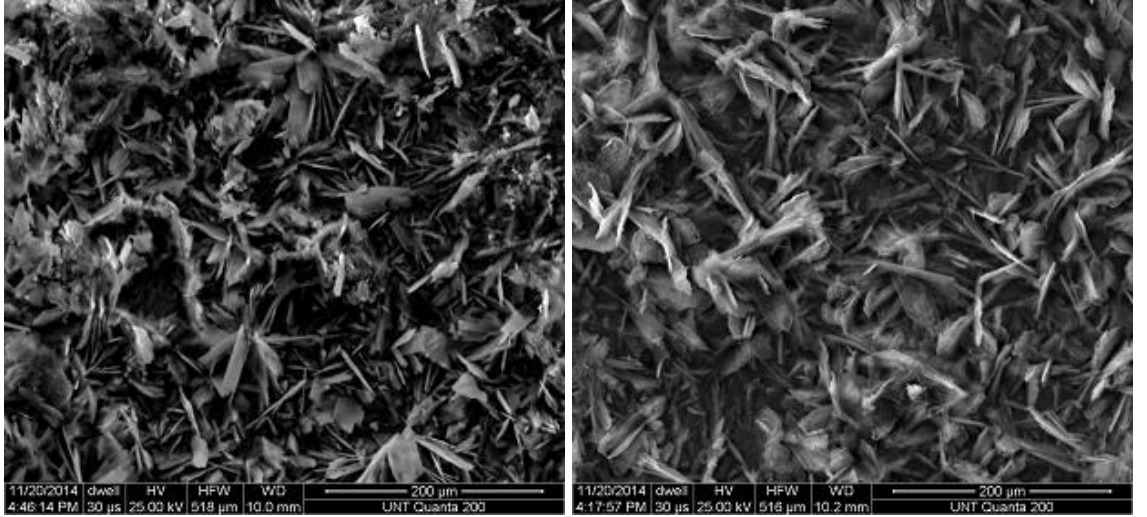


Şekil 4.58. Deney 6 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri



Şekil 4.59. Deney 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

Deney 6 ve 8 ile üretilen numunelere ait görüntüler bu deneylerde istenen yoğunlukta ve sağlamlıkta hidroksiapatit kaplamaların oluşmadığını göstermiştir. Bu durum korozyon analizi sonuçlarına ile de doğrulanmaktadır. Aynı koşullarda üretilen ve benzer yapıda olması beklenen 15. ve 20. numunelere ait Şekil 4.60.' da verilen görüntüler bu numunelerin oldukça benzer bir morfolojiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.60. Deney 15 ve 20 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların SEM görüntüleri

Farklı parametrelerde üretilen hidroksiapatit kaplamaların kalsiyum ve fosfat oranlarını incelemek için SEM analizlerinin sonrasında numunelere enerji dağılımlı X-

ışını spektroskopisi (EDS) analizi uygulandı. EDS analizi SEM cihazına bağlı EDS ünitesi (NOVA 200 135-5) ile gerçekleştirildi. Çizelge 4.20.' de bazı numunelerin EDS sonuçları gösterilmektedir. Hidroksiapatit için ideal Ca/P oranı 1.67 olmasına rağmen bu oran kristalleşmemiş Ca veya PO₄ moleküllerinin varlığından dolayı deneysel olarak üretilen hidroksiapatitlerde değişebilmektedir. Optimize şartlar olan 4. deney ile üretilen numunenin Ca/P oranının ideal hidroksiapatit kaplamaya en yakın olması bu numunenin yüksek korozyon dayanımını doğrulamaktadır. Özellikle zayıf korozyon direncine sahip numunelerin Ca/P oranlarının idealden uzak olmaları bu numunelerde istenen hidroksiapatit oluşumunun gerçekleşmediğini göstermektedir.

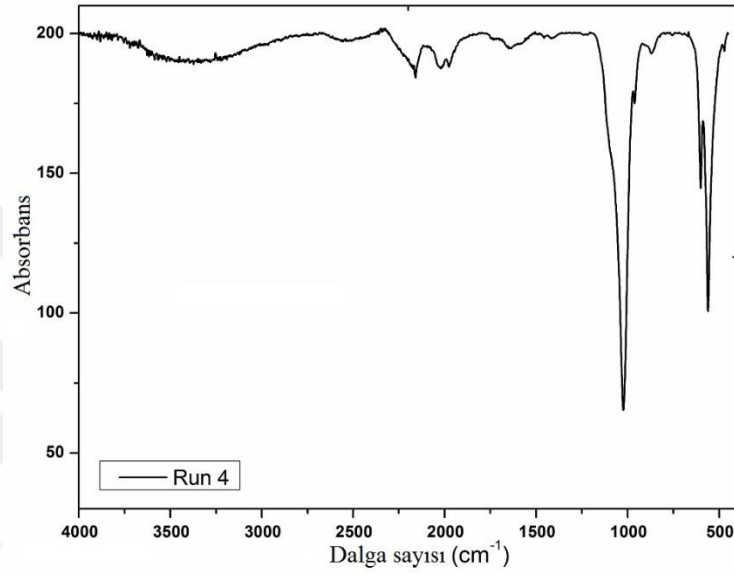
Çizelge 4.20. EDS analiz sonuçları

Numune	P%	Ca%	Ca/P
Hidroksiapatit	37.54	62.46	1.67
Deney 2	34.23	65.77	1.92
Deney 3	35.04	64.96	1.85
Deney 4	38.32	61.68	1.61
Deney 5	42.19	57.81	1.37
Deney 6	41.13	58.87	1.43
Deney 8	31.23	68.77	2.20
Deney 15	42.30	57.70	1.36

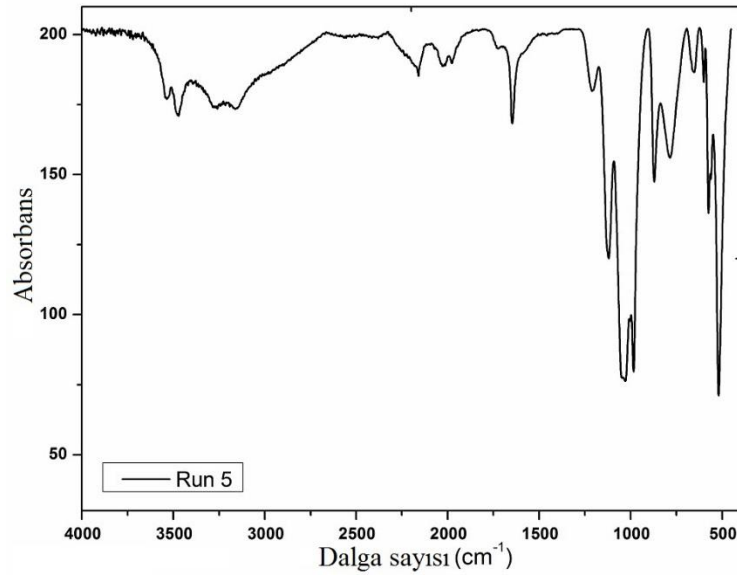
4.3.10. Farklı Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların FTIR Analizleri

Farklı depolama parametrelerde üretilen hidroksiapatit kaplamaların kimyasal yapısı FTIR ile analiz edilmiştir. Analizlerde PerkinElmer Spektrum One marka FTIR cihazı kullanılmıştır. Şekiller 4.61. – 4.65.' de bazı numunelerin FTIR grafikleri verilmiştir. Hidroksiapatit kaplamaların 900-1200 cm⁻¹ spektral aralıkta P-O bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme pikleri gözlenmiştir (Shirkhanzadeh, 1998). 1016 cm⁻¹ de hidroksiapatit için karakteristik PO₄³⁻ piki tüm numunelerde görülmektedir (Gopi ve ark., 2013). Ayrıca 520-605 cm⁻¹ de PO₄³⁻ asimetrik bükülme pikleri gözlenmiştir (Shirkhanzadeh, 1998). 558 cm⁻¹ de görülen pikler ise hidroksiapatit içerisindeki fosfat gruplarına aittir (Gopi ve ark., 2013). Özellikle optimize şartlar olan 4. deney ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın keskin pikleri bu numunedeki iyi kristallenmeye

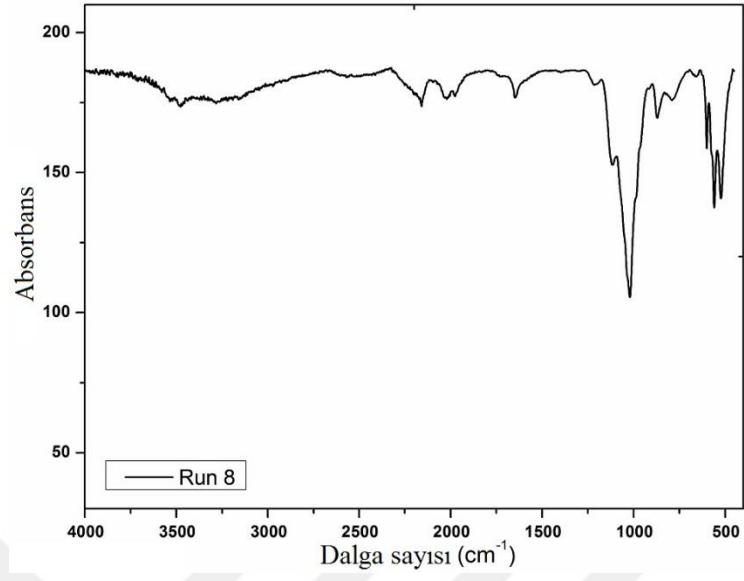
işaret etmektedir. Kaplama morfolojisi üst düzeyde olan deney 5'in FTIR grafiği açık bir şekilde hidroksiapatit piklerini göstermektedir. Korozyon analizlerinde zayıf bir numune olduğu görülen deney 8' e ait FTIR grafiğindeki pik büyüklüğü zayıf bir kristallenmeyi doğrulamaktadır. Şekil 4.64. ve 4.65.' deki kontrol grubunda yer alan ve aynı şartlarda üretilen 15. ve 20. deneylere ait FTIR grafikleri beklenildiği şekilde oldukça benzerdir.



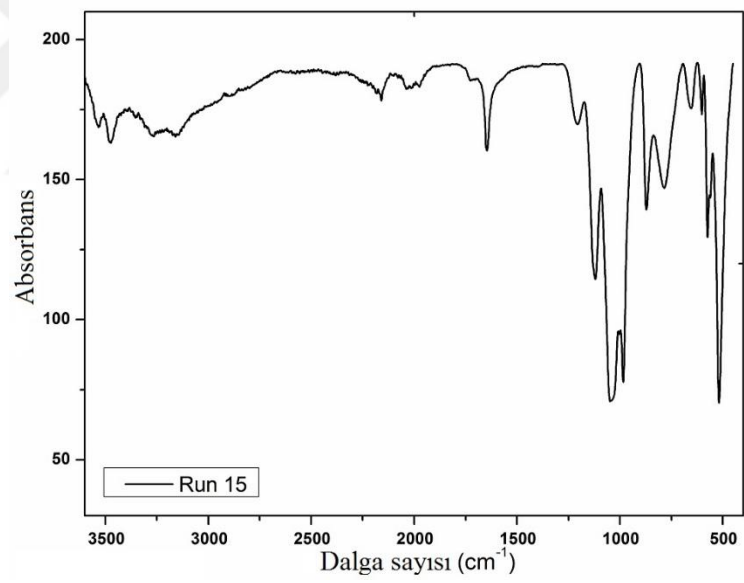
Şekil 4.61. Deney 4 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği



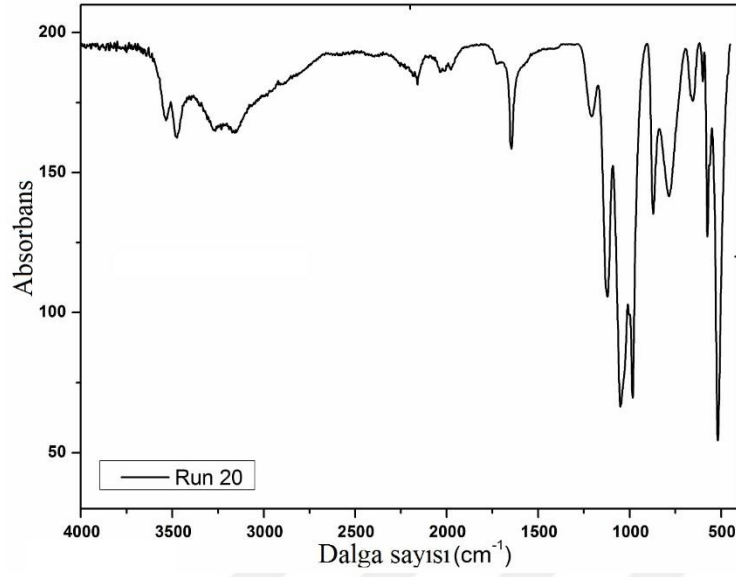
Şekil 4.62. Deney 5 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği



Şekil 4.63. Deney 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği



Şekil 4.64. Deney 15 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği



Şekil 4.65. Deney 20 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği

4.4. Hidroksiapatit Üretiminde Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonu

Elektrodepolama yöntemi ile kaplama üretiminde elektrodpozisyon parametreleri üretilen kaplamanın özelliklerini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Üretim parametrelerinin değiştirilmesiyle farklı özelliklerde kaplamalar elde edilebilir.

Uygulanan potansiyel, kullanılan elektrolit, pH, sıcaklık, depolama süresi gibi birçok parametre elektrodpozisyonla üretilen malzemenin yapısını etkileyerek malzeme özelliklerinin değişmesine yol açar. İstenen özelliklere sahip kaplama üretimi için elektrodpozisyon parametreleri optimum değerlere ayarlanmalıdır. Hidroksiapatit elektrodpozisyonunda sıcaklık faktörü oldukça önemli bir faktör olup üretilen kaplamaların fiziksel ve kimyasal özelliklerini, dolayısıyla biyolojik performansını doğrudan etkileyen bir parametredir. Bu nedenle son yıllarda sıcaklık faktörünün hidroksiapatit kaplama üzerindeki etkisini araştıran birçok çalışma yapılmıştır (Yuan ve Golden, 2009; Blackwood ve Seah, 2009; Bir ve ark., 2012).

Ancak doğru bir sıcaklık değerinin uygulanmasında doğru bir potansiyel değerini de uygulamak önemlidir. Elektrolit sıcaklığı elektrolit içerisindeki iyonların aktivitesini etkilediğinden dolayı hidroksiapatit oluşum sürecindeki reaksiyonları etkilemektedir. Sıcaklık parametresini optimize ederken yani uygun bir sıcaklık noktası ararken doğru bir potansiyel noktasının da tespit edilmesi önemlidir. Bu çalışmada oda sıcaklığı ve

üstü elektrolit sıcaklıkları incelenmiştir.

Yapılan test çalışmaları ile yüksek elektrolit sıcaklığının kaplamaların daha hızlı fabrikasyonuna izin verdiği görülmüştür. Daha hızlı depolama biyomalzeme modifikasyonu çalışmalarında zamandan ve maliyetten avantaj sağlayarak daha ekonomik olabilmektedir. Bu kısımda sıcaklık ve potansiyel parametrelerinin hidroksiapatit kaplamanın korozyon, yüzey morfolojisi ve kimyasal özelliklerine etkisi incelenmiştir. CCD ile deneysel tasarım yapılarak incelenen parametrelerin kaplamaların SBF içerisindeki korozyon özellikleri üzerindeki etkisi RSM ile modellenmiştir. İncelenen RSM modeli optimum sıcaklık ve potansiyel değerleri bulunmuştur.

4.4.1. Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonu için Hazırlanan Deneysel Tasarım

2 farklı parametrenin denendiği 2 faktörlü 5 seviyeli 2 parametrelili deneysel çalışma planı CCD ile hazırlandı. Deneysel dizaynda %95 güvenilirlik derecesine sahip model oluşturacak şekilde uygun derecelerde parametre seviyeleri kullanıldı. Geçmiş çalışmalar incelenerek ve yapılan test çalışmaları ile deneysel plan için uygun parametre sınırları belirlendi. Belirlenen parametre aralıkları sıcaklık için 20 ile 60 °C, potansiyel için -1.3 ile -1.8 V arasında olacak şekilde belirlendi. Parametreler ve CCD ile belirlenen deneysel sınır değerleri ve seviyeler Çizelge 4.21. ile verilmiştir.

Çizelge 4.21. 2 faktörlü 5 seviyeli CCD için sınır değerleri

Bağımsız Değişkenler	Kod	Seviye				
		-1.414	-1	0	1	1.414
Sıcaklık (°C)	A	10.68	20.00	42.50	65.00	74.32
Potansiyel (V)	B	-1.20	-1.30	-1.55	-1.80	-1.90

Belirlenen bu seviyelere ve parametre aralıklarına göre hazırlanan 2 parametrelili 13 deneyli deneysel tasarım uygulama değerleri ve kodlarıyla Çizelge 4.22.' de gösterilmektedir. Sıcaklık ve potansiyel parametrelerinin RSM ile modellenerek optimize edilmesinde çıktı değeri (Y) olarak korozyon potansiyeli E_{corr} değeri kullanılmıştır. E_{corr} değeri korozyon analizlerinden polarizasyon (Tafel) analizi ile elde edilen bir değer olup, numunenin korozyon performansını ve korozyon ortamındaki

aktif/pasifliğini gösteren bir değerdir (Gopi ve ark., 2013). E_{corr} değerinin pozitif yönde değişmesi malzemenin korozyon ortamında daha pasif bir davranış sergilemesine işaret etmektedir.

Çizelge 4.22. 13 deneyli deneysel tasarım ve uygulama değerleri

Deney	Kodlanmış bağımsız değişken seviyeleri		Uygulanacak Değişken Değerleri	
	A	B	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)
1	-1	-1	20.00	-1.30
2	1	-1	65.00	-1.30
3	-1	1	20.00	-1.80
4	1	1	65.00	-1.80
5	-1.414	0	10.68	-1.55
6	1.414	0	74.32	-1.55
7	0	-1.414	42.50	-1.20
8	0	1.414	42.50	-1.90
9	0	0	42.50	-1.55
10	0	0	42.50	-1.55
11	0	0	42.50	-1.55
12	0	0	42.50	-1.55
13	0	0	42.50	-1.55

4.4.2. Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonu için Hidroksiapatit Kaplamaların Üretilmesi

Deneyler öncesinde elektrodpozisyonda kullanılacak CoCrMo biyomalzemeler epoksi içerisine yerleştirildi. Kaplama deneylerinin aynı şartlarda gerçekleşmesini sağlamak adına epoksi kaplanacak numunelerin açıkta kalan yüzeylerinin tüm numuneler için 0.5 cm^2 boyutlarında olması sağlandı. Kaplanacak yüzeyler farklı numaralarda SiC zımpara kağıdı ile parlak bir yüzey elde edilene kadar zımparalandı. Sonrasında aseton ve etanol karışımı ile ultrasonik olarak temizlendi. En son olarak numuneler saf su ile yıkandı ve kurumaya bırakılarak kaplamaya hazır hale getirildi. Kaplama deneylerinin hemen öncesinde yüzeydeki oksit tabaka 1M HCl ve %10 HF çözeltileri ile temizlendi. Bu çalışmada parametrelerin optimizasyonu için Çizelge 4.22.' de verilen 13 deneyli bir deneysel üretim planı uygulandı. Üretim planındaki

deneyler sırayla değil rastgele uygulandı.

Deneylerde kalsiyum kaynağı olarak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve fosfat kaynağı olarak $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kullanıldı. Hidrojen gazı (H_2) çıkışının olumsuz etkisinin önlenmesi için H_2O_2 katkısı kullanıldı. Elektrolit içerisindeki Ca ve PO_4 gibi malzemelerin konsantrasyonları için önceki elektrolit optimizasyonu çalışmasından elde edilen değerler olan 0.05 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 0.04 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kullanıldı. Her bir kaplama deneyi için 50 ml yeni elektrolit hazırlandı. Deneylerde Sigma-Aldrich' den temin edilen kimyasal malzemeler kullanıldı. Elektrolit hazırlanırken 18 M Ω ultra saf su (Aqua Solutions) kullanıldı. Deneylerde 3 elektrotlu sistem uygulandı.

Elektrodepozisyonlar EG&G Princeton Applied Research (PAR) model 273A galvanostat/potansiyostat cihazı ile gerçekleştirildi. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, karşıt elektrot olarak platin levha ve çalışma elektrotu olarak CoCrMo alaşımlar kullanıldı. Hidroksiapatit elektrodepozisyonları Çizelge 4.22.' de gösterilen şekilde farklı sıcaklık ve farklı potansiyel değerlerinde potansiyostatik olarak gerçekleştirildi.

Elektrolit sıcaklıkları elektrolit içerisine yerleştirilen sensör ile sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı kullanılarak deney boyunca istenen sıcaklıkta sabit tutuldu. Elektrolit pH değeri amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılarak 4.7 ± 0.2 olarak ayarlandı. Elektrodepozisyon süresi 5 dakika olarak uygulandı. Elektrolit homojenliğinin depozisyon boyunca korunması için elektrolitler deney süresince manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Deneylerin sonunda CoCrMo elektrot yüzeyindeki kalıntı elektrolit saf su ile yıkanarak temizlendi ve açık havada kurutuldu. Kaplama deneylerinin detayları Çizelge 4.23.' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.23. Elektrodepozisyon Deney Parametreleri

Elektrolit içeriği			Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Potansiyel (-V)	pH
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (M)	H_2O_2 (ml/l)				
0.05 M	0.04 M	20	10.68 - 74.32	5	1.20 - 1.90	4.7

4.4.3. Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonunda RSM Modelinin Formülasyonu

Deneylerden elde edilen verilerin regresyon analizleri Design Expert 7.0.0 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA) yazılımı ile yapılmıştır. Çıktı değerlerine en uygun modelin seçilmesi için muhtemel modeller (lineer, kuadratik ve kübik) denenmiş ve kuadratik model en uygun model olarak belirlenmiştir. RSM ile parametrelerin ayrı ayrı ve bütünleşik etkileri incelenmiştir. Üretilen hidroksiapatit kaplamalara ait çıktı (Y) değerleri modelde oluşturulan 2. dereceden eşitlikte kullanılmıştır. Deneysel E_{corr} değerleri (Y) ile bağımsız değişkenler (Sıcaklık, potansiyel) arasındaki ilişki ve etkileşim eşitlik (4.18) ile incelenmiştir.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^2 b_i X_i + \sum_{i=1}^2 b_{ii} X_i^2 + \sum \sum_{i < j}^2 b_{ij} X_i X_j \quad (4.18)$$

Eşitlikte Y modelde kullanılan çıktı yani E_{corr} değeri, b_0 denge sabiti, b_i lineer etki sabiti, b_{ii} karesel etki sabiti, b_{ij} etkileşim terimi sabiti, X_i i. bağımsız değişken ve X_j j. bağımsız değişkendir. Model denklemi (4.19) deneysel veriler kullanılarak Design Expert yazılımı ile çözümlenerek aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir:

$$Y = -0.29 - 0.011A + 0.011B + 0.021AB - 0.012A^2 - 0.012B^2 \quad (4.19)$$

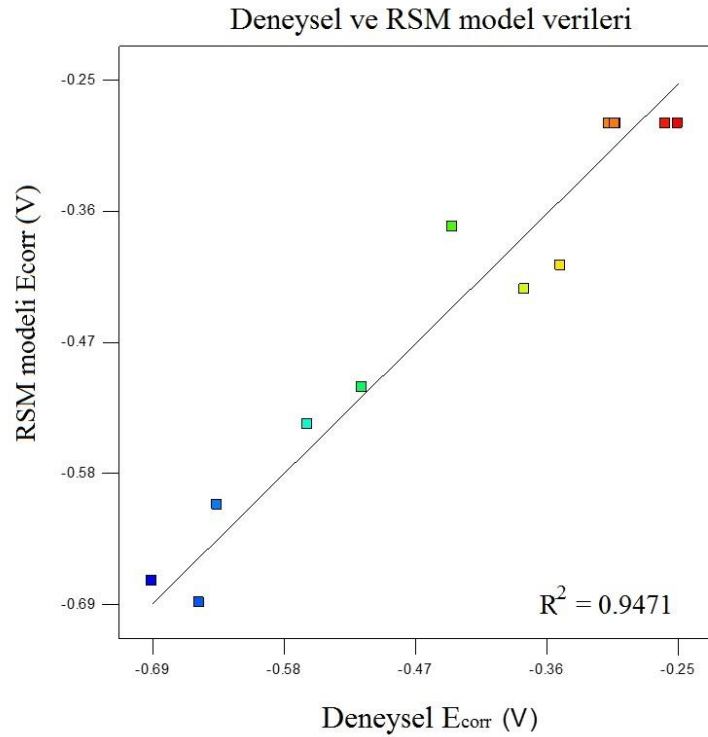
Modelin istatistiksel testi varyans analizi (ANOVA) ile yapılmıştır. ANOVA sonuçlarına göre model %95 güvenilirlik değerine sahiptir. Modelin performansı F-değer testi ile incelenmiştir. Seçilen elektrodpozisyon parametrelerinin ayrı ayrı ve bütünleşik etkisi yanıt yüzey grafikleri ile incelenmiştir.

4.4.4. Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonunda RSM Modelinin İstatistiksel Analizi

İdeal sıcaklık ve potansiyel değerlerinin tespit edilmesi için bu parametrelerin malzemenin korozyon özelliklerine etkisi RSM kullanılarak modellenmiştir. Bağımsız değişkenler ile beklenen ve deneysel çıktı (E_{corr}) değerleri Çizelge 4.24.' de gösterilmektedir. Çizelge 4.24.' de görüldüğü gibi deneysel E_{corr} verileri ile RSM modeli ile üretilen E_{corr} değerleri arasında oldukça iyi bir uyum vardır. Deneysel ve RSM model verileri grafiksel olarak Şekil 4.66.' da gösterilmektedir.

Çizelge 4.24. Deneysel değerler ve RSM modeli sonuçları

Deney	Uygulanan Parametre Değerleri		E _{corr} (V)	
	Sıcaklık (°C)	Potansiyel (V)	Deneysel	RSM modeli
1	20.00	-1.30	-0.350	-0.406
2	65.00	-1.30	-0.689	-0.671
3	20.00	-1.80	-0.380	-0.426
4	65.00	-1.80	-0.635	-0.607
5	10.68	-1.55	-0.440	-0.374
6	74.32	-1.55	-0.650	-0.689
7	42.50	-1.20	-0.560	-0.539
8	42.50	-1.90	-0.515	-0.508
9	42.50	-1.55	-0.263	-0.287
10	42.50	-1.55	-0.253	-0.287
11	42.50	-1.55	-0.310	-0.287
12	42.50	-1.55	-0.304	-0.287
13	42.50	-1.55	-0.305	-0.287



Şekil 4.66. E_{corr} için deneysel (kare) ve RSM modeli (doğru) değerleri

Eşitlik (4.20) ile ifade edilen RSM modelinin geçerliliği istatistiksel olarak ANOVA ile incelenmiştir. Model terimlerinin geçerliliği olasılık $(P) > F$ değerleri ile açıklanır. Eğer $(P) > F$ değeri 0.05 değerinden küçükse terim geçerli olarak tanımlanır. Eğer $(P) > F$ değeri 0.05 değerinden büyükse terim geçerli olarak kabul edilemez (Yücel, 2008). ANOVA analizi sonuçları Çizelge 4.25.' de verilmiştir.

Model için hesaplanan F-değeri olan 25.05 modelin başarısını göstermektedir. Ayrıca 0.0002 olan P-değeri yine modelin geçerliliğini ve deney verileri ile uyumunu gösteren bir başka parametredir. Determinasyon katsayısı R^2 değeri 0.9471 olarak hesaplanmıştır. Bu R^2 değeri modelin deneysel değerleri öngörme yeteneğinin oldukça iyi düzeyde olduğunu göstermektedir. Model seçilen deney parametrelerinin arasında önemli bir bağlantının olduğunu ortaya çıkarmıştır. Modelin uyumsuzluk (Lack of Fit) değeri (5.92) anlamlı olmayan (geçerli olmayan) bir değerdir. Geçersiz bir uyumsuzluk terimi modelin geçerliliğini gösteren bir başka faktördür.

Model terimlerinin etkinliği (anlamlılığı) P-değerine göre belirlenebilir. Çizelge 4.25. ANOVA sonuçlarına göre A (elektrolit sıcaklığı), A^2 ve B^2 terimleri etkin terim olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.25 ANOVA analiz sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kuadratik Ortalama	F-değer	P-değer (Prob > F)	Durum
Model	0.28	5	0.056	25.05	0.0002 ^a	Anlamlı
Sıcaklık (A)	0.099	1	0.099	44.42	0.0003 ^a	Anlamlı
Potansiyel (B)	9.601E-04	1	9.601E-004	0.43	0.5330 ^b	Anlamlı değil
AB	1.764E-03	1	1.764E-003	0.79	0.4037 ^b	Anlamlı değil
A^2	0.10	1	0.10	46.40	0.0003 ^a	Anlamlı
B^2	0.097	1	0.097	43.59	0.0003 ^a	Anlamlı
Residual	0.016	7	2.234E-003			
Lack of Fit	0.013	3	4.255E-003	5.92	0.0593 ^b	Anlamlı değil
Pure Error	2.874E-03	4	7.185E-004			
Cor Total	0.30	12				
$R^2 = 0.9471$						

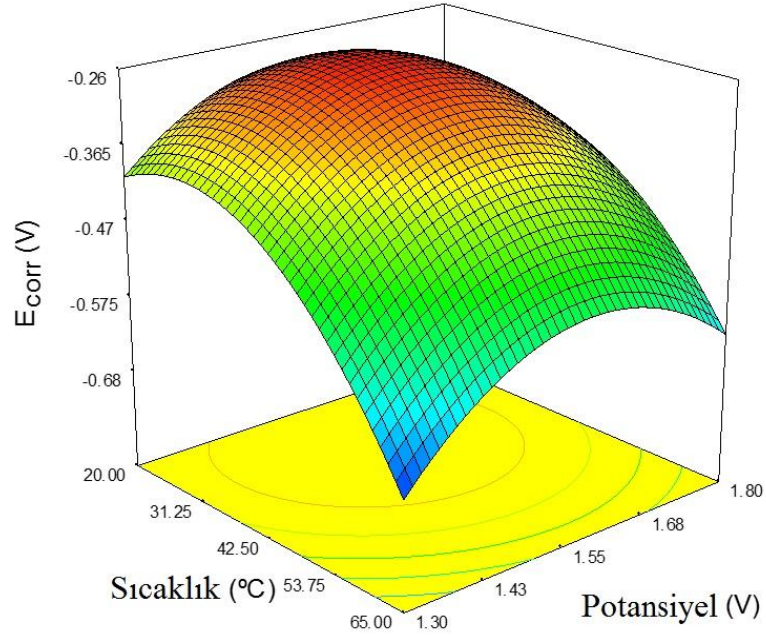
Değişken B (uygulanan potansiyel) ve AB terimleri nispeten daha az etkin terimlerdir. Buradan elektrolit sıcaklığının yapılan kaplamaların özellikleri üzerinde oldukça etkili olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Daha önce yapılan birçok çalışma da

elektrolit sıcaklığının elektrodopolama için ne kadar etkili olduğunu ortaya koymuştur.

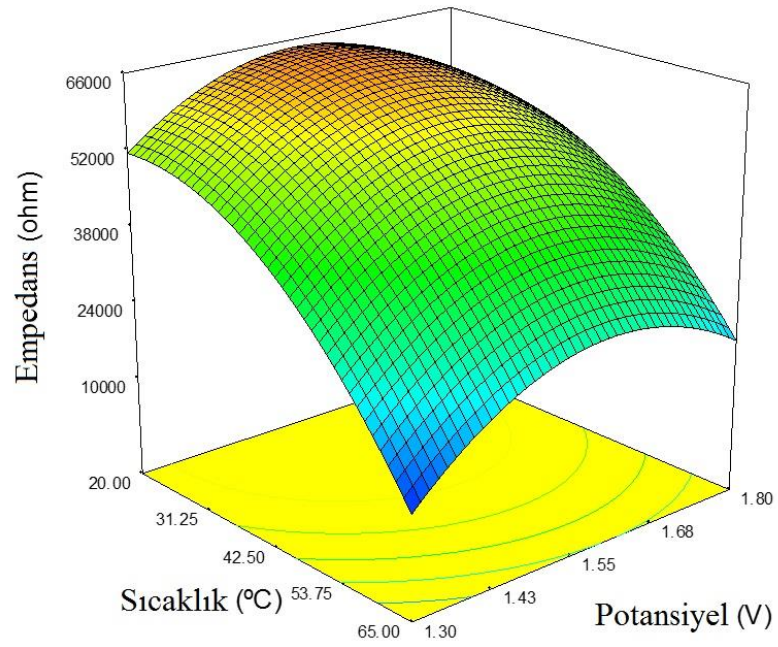
4.4.5. Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Yüzey Grafiklerinin İncelenmesi

Seçilen elektrodpozisyon parametrelerinin karşılıklı etkileşimi yanıt yüzey grafikleri yardımıyla incelenmiştir. Design Expert yazılımı kullanılarak Şekil 4.67.' de verilen sıcaklık-potansiyel etkileşimini gösteren yanıt yüzey grafiği oluşturulmuştur. E_{corr} değerinin cevap değer olarak değerlendirildiği Şekil 4.67. grafiğine ek olarak EIS analizlerinden elde edilen empedans ve R_p değerleri üzerinden de yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafikler Şekil 4.68. ve 4.69.'da gösterilmektedir. Empedans değerleri korozyon analizi olan EIS analizinden elde edilen bir değer olup düşük frekans bölgesindeki empedans değerlerinin yüksekliği kaplamanın yüksek korozyon direncine sahip olduğuna işaret etmektedir. Polarizasyon direnci R_p değerleri EIS analizlerinin ZView ile modellenmesinden elde edilen bir değer olup malzemenin korozyon direnci ile doğru orantılı bir değerdir. E_{corr} , empedans ve R_p farklı analizlerden elde edilse de malzemenin korozyon özelliğine bağlı değerler olduğundan dolayı bu 3 değere ait grafiklerin benzer olması beklenir.

Şekil 4.67.' de görülen sıcaklık-potansiyel etkileşimi incelendiğinde orta potansiyel değerlerinde sıcaklığın 20 °C' den 40 °C' ye kadar artışı E_{corr} değerlerinin pozitif yönde artışına neden olmuştur. Özellikle 60 °C' den yüksek sıcaklık değerlerinin kaplamanın korozyon özelliğini olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Potansiyel değerlerine bakıldığında E_{corr} değerlerinin -1.6 V değerine doğru pozitif yönde artış gösterdiği ancak -1.6 V' dan -1.8 V değerine doğru katodik yöne hareket ettiği görülmektedir. Yüzey grafiğinden kaplama için en uygun elektrolit sıcaklığının 30-35 °C aralığında potansiyel için -1.5 ile -1.6 V aralığında olduğu sonucu çıkmaktadır.



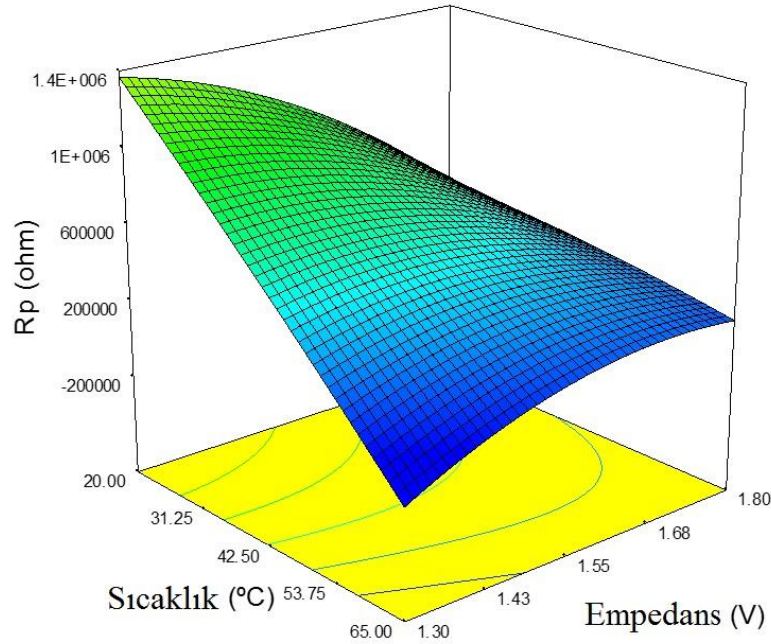
Şekil 4.67. E_{corr} için sıcaklık-potansiyel etkileşim grafiği



Şekil 4.68. Empedans için sıcaklık-potansiyel etkileşim grafiği

Şekil 4.68. ile verilen sıcaklık-potansiyel etkileşim grafiği empedans değerlerine göre oluşturulmuştur. E_{corr} grafiğine benzer olarak en yüksek empedans değerlerine -1.55 V potansiyel değerlerinde ulaşılmıştır. Sıcaklığın 20 °C' den 35 °C' ye kadar artışı E_{corr} değerlerinin pozitif yönde artışına neden olmuştur. Yine E_{corr} modeli ile benzer olarak en düşük empedans değerleri yüksek sıcaklık-düşük potansiyel ve yüksek sıcaklık-yüksek potansiyel eşleşmelerinde görülmüştür.

Şekil 4.69. ile verilen R_p grafiği beklendiği şekilde önceki grafikler ile benzerdir. Yüksek R_p değerleri -1.5 V potansiyel ve 30 °C sıcaklık dolaylarında görülmüştür. R_p değerlerinin düşük sıcaklık-yüksek potansiyel değerlerinden E_{corr} ve empedans verilerine kıyasla daha olumsuz etkilendiği görülmüştür.



Şekil 4.69. R_p için sıcaklık-potansiyel etkileşim grafiği

Kaplama deneylerinin 5 dakikalık bir sürede tamamlandığı göz önüne alınırsa uygulanan potansiyel değerinin -1.3 V gibi yaygın uygulanan bir potansiyel değerinden daha yüksek olması beklenir. Ancak özellikle oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda uygulanan -1.6 V' dan yüksek potansiyel değerleri ile artan iyon aktivitesi ve hidrojen gazı çıkışı iyon transferi ve hidroksiapatit oluşumu arasındaki dengeyi bozarak kaplama kalitesini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle RSM modelinin bu bölümdeki kaplama deneyleri için önerdiği -1.5 V dolaylarında bir potansiyel değeri 30 °C' den yüksek

sıcaklıklarda iyi sonuç vermektedir.

Parametre etkileşimlerini gösteren yanıt yüzey grafikleri özellikle sıcaklık parametresinin potansiyele göre üretilen kaplamanın korozyon özellikleri üzerinde daha etkili olduğunu göstermiştir. Bu durum önceki bölümde incelenen RSM modelinin istatistiksel analizinde de görülmüştür. Bu kısımda uygulanan deney şartları için özellikle yüksek elektrolit sıcaklıklarının kaplama kalitesini olumsuz etkilediği anlaşılmıştır.

4.4.6. Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinin Optimizasyonu ve Modelin Doğrulanması

Model denklemi (4.20)'nin türevinin sıfıra eşitlenerek çözümlenmesiyle optimize edilmiş depolama parametreleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda elektrolit sıcaklığı için ideal değerin 32.23 °C, uygulanan potansiyel değeri için ise -1.55 V olduğu görülmüştür. Bu değerler önceki bölümde incelenen yüzey grafikleri ile de doğrulanmaktadır.

Bu çalışmada üretilen malzemenin biyomalzeme olması ve ideal üretim sıcaklığı değerinin oda sıcaklığından ziyade vücut sıcaklığı olan 37 °C'ye yakın bir değer olması dikkat çekici bir durumdur. Ayrıca benzer deney koşullarında (pH=4.6 ve H₂O₂ kullanımı gibi) yapılan önceki çalışmalarda ideal depolama sıcaklığı 27 °C olarak RSM modeli ile belirlenen değere yakın bir değerdir (Bir ve ark., 2011). RSM modelinin doğrulanması için optimize koşullarda yapılan kontrol deneyinde deneysel E_{corr} değeri -0.263 V olarak ölçülmüştür. Bu değer RSM modeli tarafından öngörülen -0.262 V değerine oldukça benzer olup RSM modelinin başarısını göstermiştir.

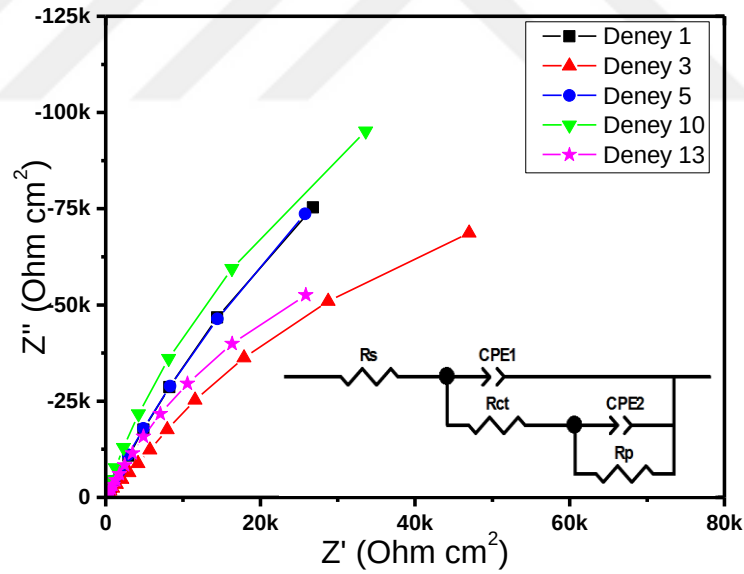
4.4.7. Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların EIS Analizleri

Farklı sıcaklık ve potansiyel değerlerinde üretilen 13 hidroksiapatit kaplamalarının sentetik vücut sıvısı (SBF) içerisindeki korozyon direnci öncelikle EIS yöntemi ile incelenmiştir. Analizler PARSTAT 4000 galvanostat/potansiyostat cihazı kullanılarak 3 elektrotlu sistemle gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak sırasıyla hidroksiapatit kaplı CoCrMo alaşımlar, platin levha ve Ag/AgCl kullanılmıştır. Korozyon analizlerinde laboratuvarında hazırlanan SBF kullanılmıştır. SBF içeriği bir önceki bölümde Çizelge 4.18.'de verilen Ringer tipi

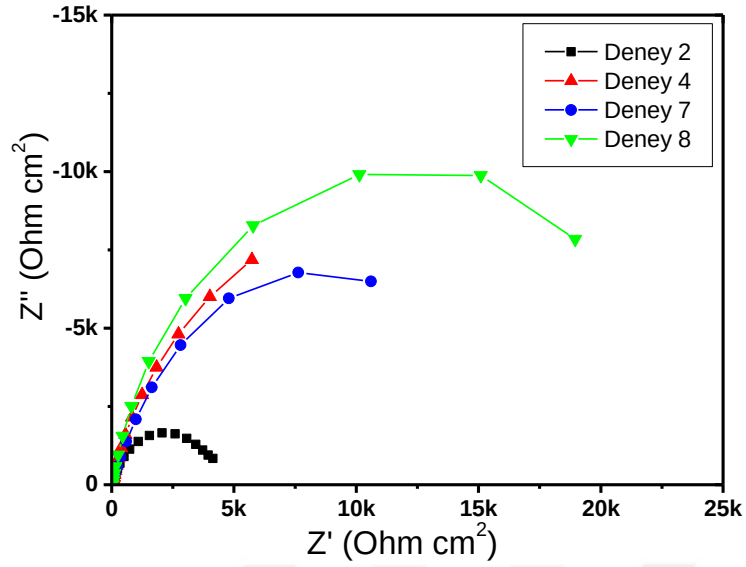
(Cold Spring Harbor Protocols) olarak hazırlanmıştır. SBF' nin pH değeri vücut sıvısı ile aynı olacak şekilde TRIS (hidroksimetil) aminometan kullanılarak 7.4 ± 0.2 ' ye ayarlanmış ve tüm korozyon deneyleri boyunca sıcaklığı vücut sıcaklığı olan 37 ± 2 °C değerinde sabit tutulmuştur.

Üretilen hidroksiapatit kaplamaların EIS analizleri 10^{-2} - 10^5 Hz aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Pertürbasyon sinyal gerilimi olarak $\Delta E = 10$ mV uygulanmıştır. EIS analizleri sonucunda Nyquist ve Bode grafikleri oluşturulmuştur. EIS sonuçları Şekiller 4.70. - 4.73.' de gösterilmektedir.

Nyquist eğrilerine bakıldığında genel olarak numunelerde kaplama/çözelti ara yüzünü temsil eden yarım dairesel kısmın oluştuğu görülmektedir. Bu yarım daire çapının büyüklüğü korozyon direncinin büyüklüğünü göstermektedir (Song ve ark., 2008). Bode grafiğinden elde edilen düşük frekans empedans değeri de malzemenin korozyon direncini gösteren faktörlerden biridir. Yüksek empedans değerleri daha iyi bir korozyon direncini temsil etmektedir (Zhang ve ark., 2012).

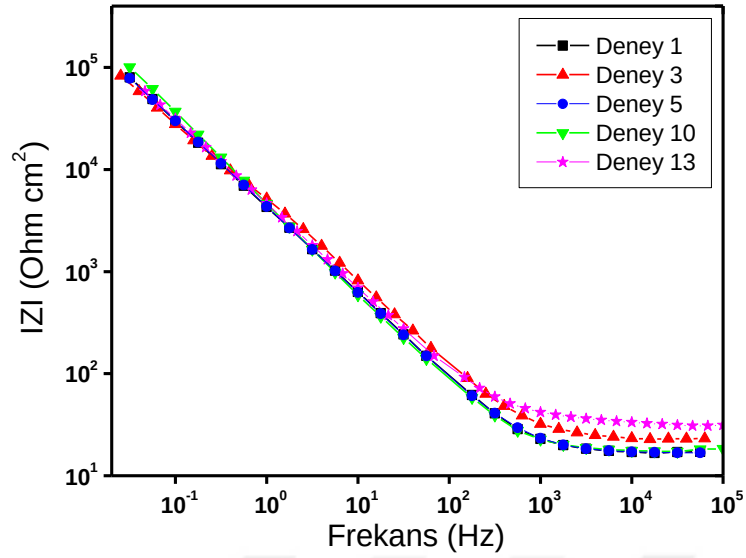


Şekil 4.70. Deneyler 1, 3, 5, 10 ve 13 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Nyquist grafikleri

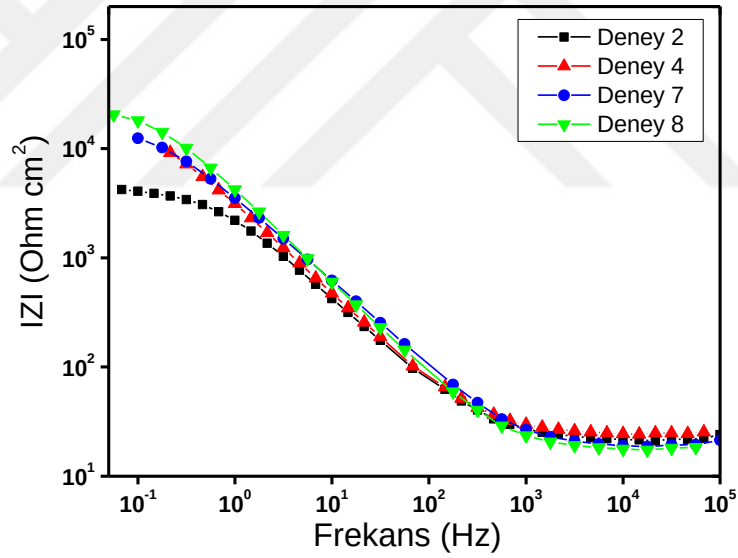


Şekil 4.71. Deneyler 2, 4, 7 ve 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Nyquist grafikleri

Şekil 4.70. ve Şekil 4.71. incelendiğinde 1, 3, 5 ve 10-13. deneylerle üretilen numunelerin nispeten daha yüksek Nyquistik yarıçapa dolayısıyla daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir. 2, 4, 7 ve 8. deneylerle üretilen numunelerin Nyquistik yarıçapları nispeten daha küçüktür. Bu numuneler deneysel plan içerisindeki korozyon direnci düşük olarak belirlenen numunelerdir. Şekil 4.72. ve Şekil 4.73. ile verilen Bode grafikleri de bu durumu doğrulamaktadır. 1, 3, 5 ve 10-13. numunelerin düşük frekans bölgesindeki empedans değerleri $10^5 \Omega$ seviyelerinde iken 2, 4, 7 ve 8. numunelerin aynı bölgedeki empedans değerleri $10^4 \Omega$ seviyelerindedir. Parametrelerin çapraz etkileşim incelemesinde açıklandığı gibi RSM modeline göre bu çalışmada özellikle 40 °C' den yüksek sıcaklıkların kaplamanın korozyon direnci üzerinde olumsuz etkisi görülmektedir.



Şekil 4.72. Deneyler 1, 3, 5, 10 ve 13 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Bode grafikleri



Şekil 4.73. Deneyler 2, 4, 7 ve 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Bode grafikleri

2. ve 4. numuneler 65 °C elektrolit sıcaklığında üretilmişlerdir. Bu sıcaklık değeri ideal değer olarak belirlenen 32.23 °C' den oldukça yüksektir. Bu numunelerin zayıf korozyon direncinin yüksek elektrolit sıcaklığından kaynaklandığı düşünülmektedir. 7. ve 8. deneyler nispeten ideal sıcaklık değerine yakın olan 42.5 °C elektrolit sıcaklığında üretilmişlerdir. Ancak bu numunelerin potansiyel değerlerinde tüm deneysel plan içindeki uç değerler olan -1.2 V ve -1.9 V değerleri uygulanmıştır. Bu numuneler için

düşük korozyon direncinin aşırı düşük ve yüksek olan potansiyel değerlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Deney 1, 3 ve 5. deneylerde yüksek sıcaklık değerleri uygulanmamış ve bu numunelerin korozyon dirençlerinin yüksek olduğu görülmüştür. 10-13. deneylerin üretim parametreleri sıcaklık değerindeki küçük bir farkın haricinde RSM modeli ile belirlenen ideal parametrelere oldukça benzerdir. Beklendiği şekilde EIS analizleri bu numunelerin korozyon yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durum deney parametrelerinin numunenin korozyon direncine etkisinin incelenmesinde RSM modelinin başarılı olduğunu göstermektedir.

EIS analizleri ZView yazılımı ile modellenmiş ve eşdeğer devre elemanlarına ait değerler hesaplanmıştır. ZView modellemesinde kullanılan eşdeğer devre Şekil 4.70.' de (iç kısım) verilmiştir. EIS sonuçlarına uygulanan ZView modellemesine ait eşdeğer devre verileri Çizelge 4.26.' da verilmektedir. Devredeki R_s çözelti direncini, R_{ct} yüzeydeki porlu yapıyı temsil eden yük transfer direncini, R_p ise polarizasyon yani porlu yapının altındaki asıl hidroksiapatit kaplamanın direncini göstermektedir (Drevet ve ark., 2012). CPE sabit faz elemanı olup, malzemeye ait ideal olmayan kapasitif etkiyi göstermektedir. CPE_1 yüzeydeki porlu yapının CPE_2 ise hidroksiapatit kaplamaya ait kapasitif özellikleri temsil etmektedir (Qui ve ark., 2011). Yüzeydeki porlar, kaplamanın sızdırması gibi çeşitli nedenlerden dolayı kaplamaların kapasitif özellikleri genellikle idealden sapmaktadır (James ve ark., 2012).

R_p değerlerine bakıldığında Nyquist ve Bode grafiklerinden korozyon direnci iyi olarak belirlenen numunelerin $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ seviyelerinde yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir. Zayıf korozyon direnci sergileyen 2, 4, 7 ve 8. numunelerin R_p değerleri de $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ seviyelerinde ölçülerek Nyquist ve Bode grafiklerini doğrulamaktadır. Deneysel plan içerisindeki en yüksek sıcaklık değerinde (74.32°C) üretilen 6. numunenin kaplama sağlamlığı EIS analizine izin vermeyecek kadar kötü olduğundan bu numuneye EIS ve ZView hesaplamaları yapılmamıştır. RSM modeli ile optimize edilen parametreler kullanılarak üretilen 14. nolu numune $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ seviyelerinde en yüksek korozyon direnci sergilemiştir. R_s değerleri tüm numunelerde $10^1 \Omega$ seviyelerindedir. Korozyon sıvısı için beklenen şekilde küçük bir direnç değeri olan bu değer ZView modellemesinin tüm numuneler boyunca kararlılığını gösteren faktörlerden biridir.

Çizelge 4.26 ZView eşdeğer devre değerleri

Deney	R_s (Ω)	CPE_{1-T}	CPE_{1-P}	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_{2-T}	CPE_{2-P}	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
1	33.87	1.319E-5	0.7997	0.1623	1.133E-5	0.8844	1.039E6
2	43.54	2.033E-5	0.8743	79.75	1.915E-5	0.7531	4.364E3
3	46.27	3.402E-6	0.9946	14.6	2.065E-5	0.7296	3.837E5
4	49.03	1.602E-5	0.8917	48.415	1.787E-5	0.7674	2.238E3
5	32.44	2.019E-5	0.8554	754.5	8.377E-6	0.9375	3.248E5
6	Uygulanmadı						
7	38.06	2.953E-5	0.7807	0.8	9.633E-7	1.02	1.693E4
8	35.90	2.021E-5	0.8731	902.5	2.792E-6	0.8456	2.376E4
9	35.01	1.396E-5	0.9065	46.4	4.543E-6	0.8849	4.652E4
10	30.75	8.639E-8	0.8979	2.39	2.063E-5	0.8844	6.028E5
11	51.27	2.463E-6	1.00	18.675	1.807E-5	0.7803	5.251E5
12	38.97	3.909E-5	0.6209	5.765	8.803E-6	0.8764	8.405E5
13	58.72	4.849E-6	0.8335	9.34	1.819E-5	0.8321	3.406E5
14*	48.97	3.584E-6	1.00	9.77	3.399E-5	0.7363	1.442E6

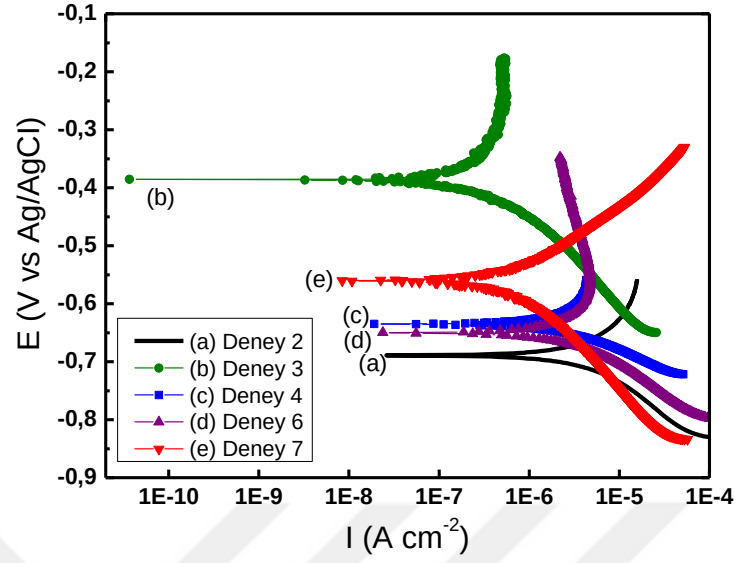
* Optimize parametrelerde üretilen numune

4.4.8. Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinde Üretilen Kaplamaların Potansiyodinamik Polarizasyon (TAFEL) Analizleri

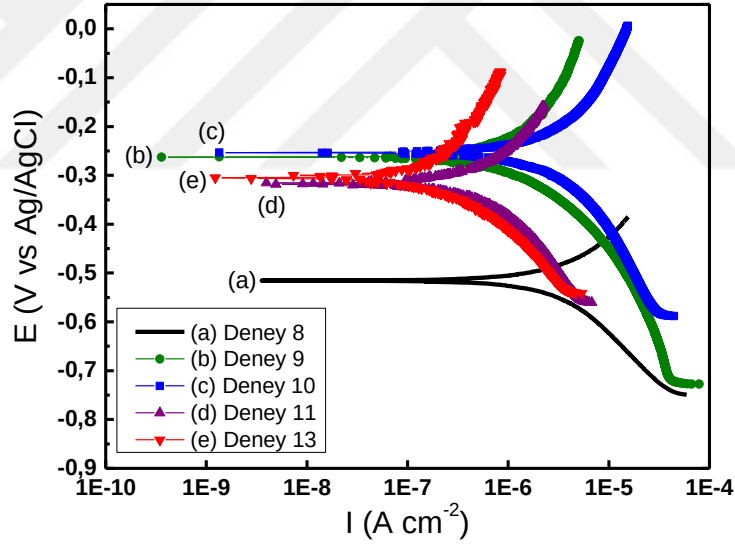
Numunelerin EIS analizlerinin ardından PARSTAT 4000 galvanostat/pontasiyostat cihazı ile potansiyodinamik polarizasyon analizleri yapılmıştır. Analizler 0.5 mV/s tarama hızı ile açık devre potansiyelinin +250 mV ile -250 mV aralığında gerçekleştirilmiştir. TAFEL analizlerinden elde edilen korozyon potansiyeli (E_{corr}) değeri malzemenin korozyon ortamındaki aktif-pasif davranışı ve kararlılığı hakkında bilgi veren bir parametredir (Gopi ve ark., 2013). Daha pozitif E_{corr} değerleri korozyon ortamında daha pasif bir davranışı göstermekte ve numunenin bariyer özelliğinin iyi olduğuna işaret etmektedir (Qui ve ark., 2011). Polarizasyon analizlerinden elde edilen E_{corr} değerleri RSM modelinde yanıt parametresi olarak kullanılmıştır. Çeşitli numunelere ait Tafel eğrileri Şekil 4.74. ve 4.75.' de verilmiştir. Tüm numunelere ait E_{corr} değerleri Çizelge 4.24.' de gösterilmektedir.

EIS ve ZView hesaplamalarından 2, 4, 7 ve 8 nolu deneyler özellikle zayıf korozyon direncine sahip numuneler olarak öne çıkmıştır. Benzer şekilde Şekil 4.74. ve 4.75.' de görüldüğü gibi 2, 4, 7 ve 8 nolu numuneler nispeten daha negatif E_{corr} değeri

sergileyerek önceki analiz sonuçlarını doğrulamaktadır.



Şekil 4.74. Deneyler 2, 3, 4, 6 ve 7 ile üretilen kaplamaların Tafel eğrileri



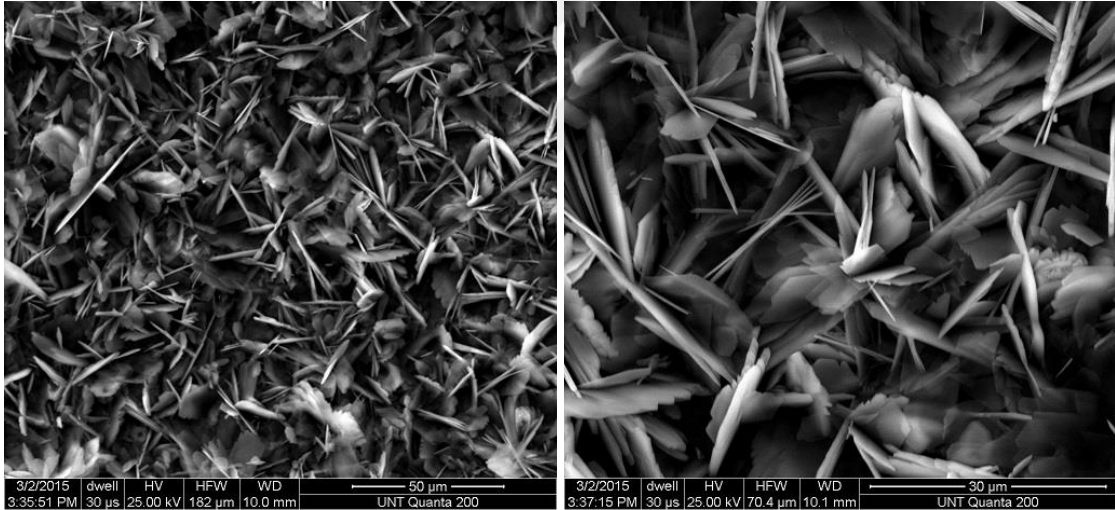
Şekil 4.75. Deneyler 2, 3, 4, 6 ve 7 ile üretilen kaplamaların Tafel eğrileri

Aynı deney parametrelerine sahip 9-13. nolu kontrol deneylerinde üretilen kaplamalar beklenildiği gibi birbirine yakın E_{corr} değerlerine sahiptir. Bu numunelerin üretim parametreleri optimize edilen parametrelere oldukça yakın değerler olduğundan daha anodik E_{corr} değerlerinin ölçülmesi beklenmektedir. Şekil 4.75.' de görüldüğü gibi bu numunelerin E_{corr} değeri diğer numunelere kıyasla daha pozitifdir. Önceki analizlerde iyi korozyon direnci sergileyen 3 nolu kaplamanın nispeten pozitif bir E_{corr} değerine

sahip olduğu görülmektedir. Genel olarak Tafel analizi ile incelenen korozyon özelliklerinin EIS analizi ile elde edilen sonuçları doğrular nitelikte olduğu görülmektedir.

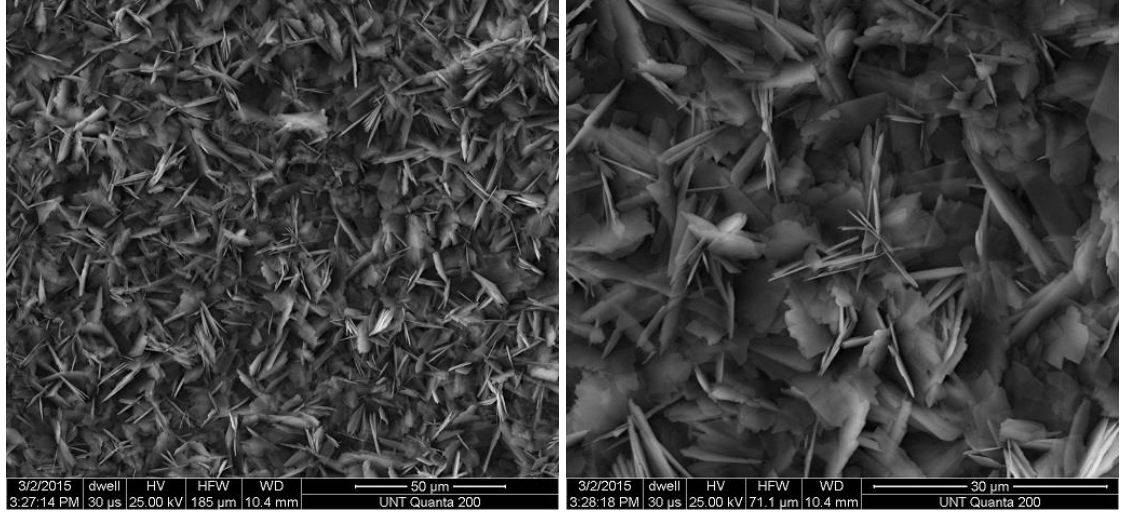
4.4.9. Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinde Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların SEM Analizleri

Üretilen hidroksiapatit kaplamaların gerçek veya sentetik vücut sıvısı ortamındaki performansı kaplamanın yüzey morfolojisinden yani implantın sıvı ile temas eden kısmının özelliklerine doğrudan bağlıdır. Düzgün yerleşmiş ve sıkı paketli hidroksiapatit kristallerinden oluşan bir kaplamanın daha yüksek korozyon direnci sergilemesi beklenir. Sıkı paketlenmiş hidroksiapatit kristalleri implant yüzeyinin vücut sıvısının zararlı etkilerine direk maruz kalmasını önler. Şekiller 4.76. – 4.80.’ de çeşitli numunelerin SEM analiz görüntüleri verilmektedir.

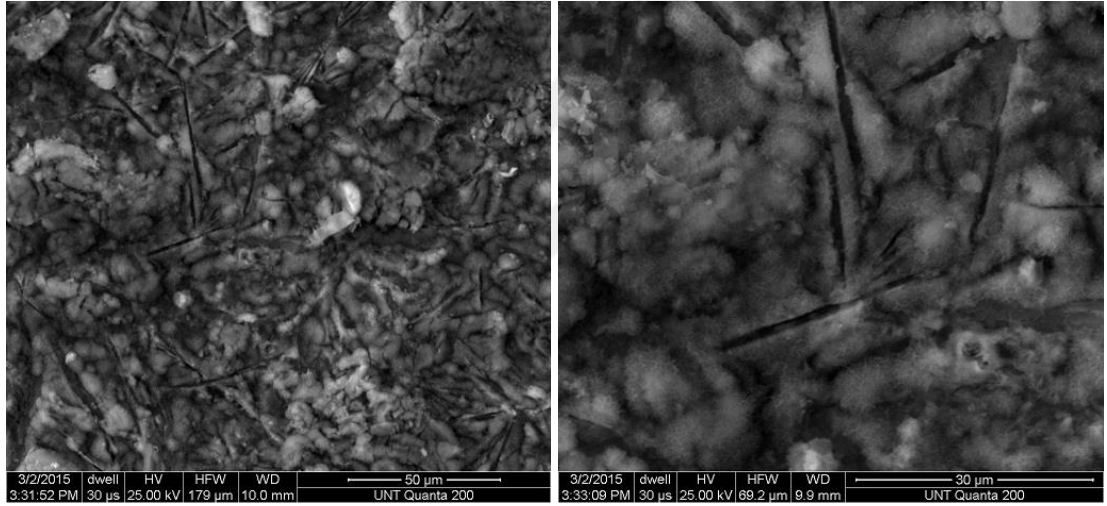


Şekil 4.76. Deney 3 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

Önceki analizlerde iyi korozyon direncine sahip olduğu görülen 3, 5, 9 ve optimize numunenin boşluklu (porlu) ve sıkı yerleşmiş levhasal hidroksiapatit kristallerinden oluştuğu görülmektedir. Bu porlu yapı iç bölgelere doğru hasarlı kemik büyümesine izin vererek kemik-implant bütünleşmesini sağlamakta ve metalik implantın vücut tarafından kabul edilebilirliğini arttırmaktadır.

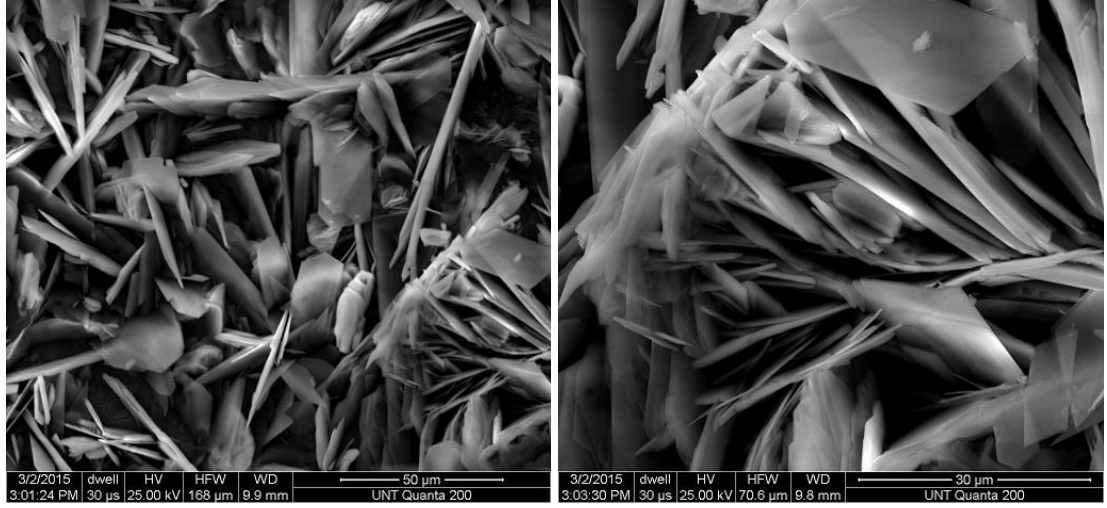


Şekil 4.77. Deney 5 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

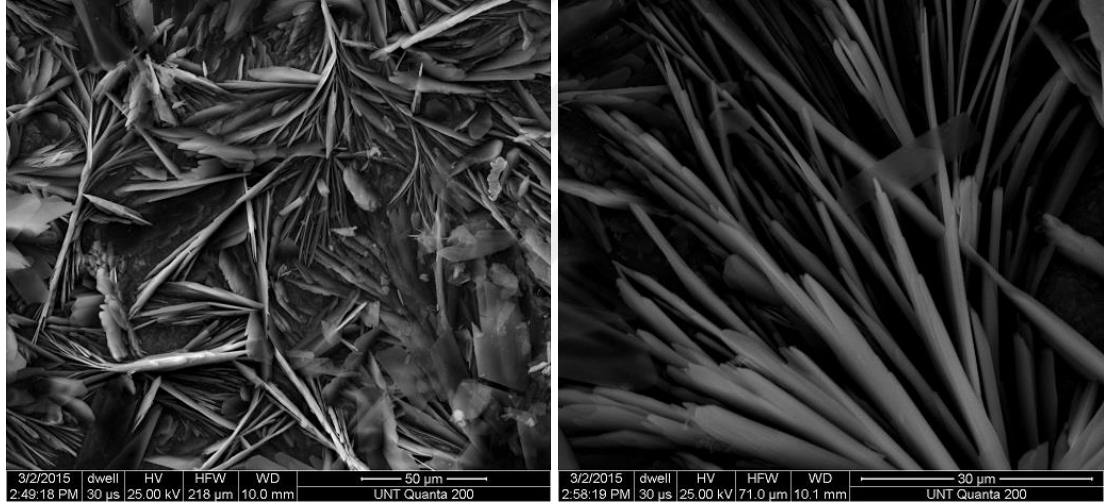


Şekil 4.78. Deney 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

Şekil 4.79. ve 4.80.' de görüldüğü gibi optimize parametrelere oldukça yakın değerlerde üretilen 9. numune ile optimize parametrelerde üretilen numunenin yüksek büyütme görüntülerinde istenen şekilde düzgün yerleşmiş hidroksiapatit kristalleri görülmektedir. EIS ve Tafel analizleri 8. numunenin korozyon direncinin nispeten düşük olduğunu göstermiştir. Şekil 4.78.' de görüldüğü gibi bu numunedeki hidroksiapatit oluşumu beklenen düzeyde olmayıp zayıf korozyon direncini doğrular niteliktedir.



Şekil 4.79. Deney 9 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

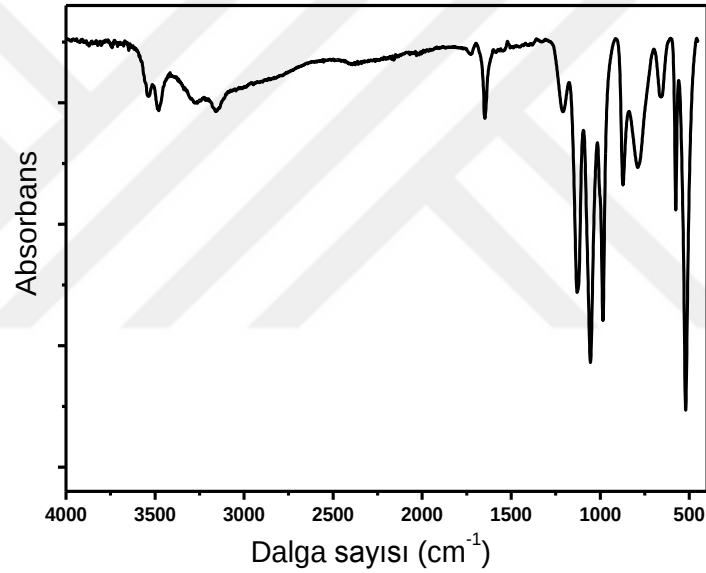


Şekil 4.80. Optimize parametrelerde üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

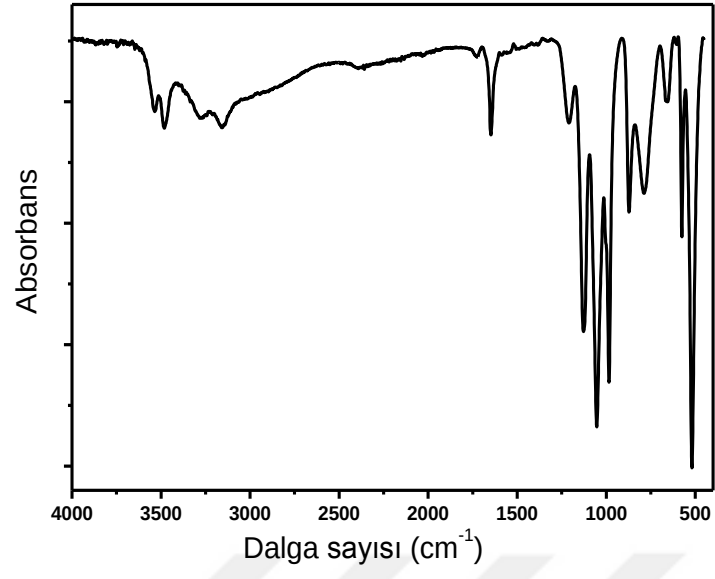
4.4.10. Farklı Sıcaklık ve Potansiyel Parametrelerinde Üretilen Kaplamaların FTIR Analizleri

Farklı elektrolit sıcaklığı ve uygulanan potansiyel değerlerinin hidroksiapatit kaplamaların kimyasal yapısına etkisi FTIR ile incelenmiştir. Şekiller 4.81. – 4.86.’ da 3, 5, 6, 8, 9 ve optimize numunelere ait FTIR sonuçları verilmektedir. Hidroksiapatit kaplamalarda $900-1200\text{ cm}^{-1}$ spektral aralıkta P-O bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme pikleri gözlenmiştir (Shirkhanzadeh, 1998). 1016 cm^{-1} de hidroksiapatit için karakteristik olan PO_4^{3-} piki tüm numunelerde görülmektedir (Gopi ve ark., 2013). 520-

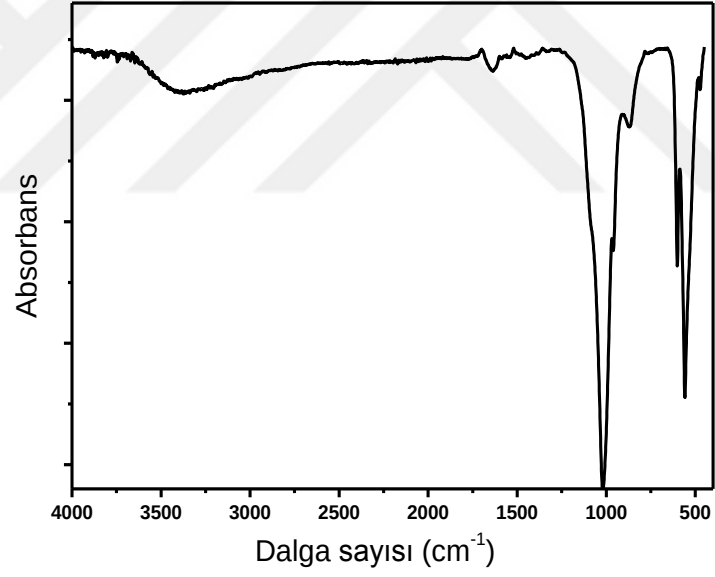
605 cm^{-1} de görülen pikler PO_4^{3-} asimetrik bükülme titreşimlerine aittir (Shirkhanzadeh, 1998). 558 cm^{-1} de görülen pikler ise hidroksiapatit içerisindeki fosfat gruplarına aittir (Gopi ve ark., 2013). Deney 3, 5, 9 ve optimize şartlarda üretilen hidroksiapatit kaplamaların yüksek korozyon direncine sahip istenen özelliklerde kaplamalar olduğu önceki analizlerden anlaşılmıştır. Bu numunelere ait FTIR grafikleri korozyon direnci zayıf olan numunelere göre farklılık göstermiştir. İyi korozyon direncine sahip bu kaplamaların daha keskin ve belirgin olan pikleri SEM analizlerinde de görüldüğü gibi daha iyi kristallenmeye işaret etmektedir. Korozyon direncinin zayıf olarak belirlendiği deney 6 ve 8' e ait FTIR grafikleri zayıf kristal yapısına işaret etmektedir. 8. numunenin SEM grafiğinde de bu durum görülmüştür.



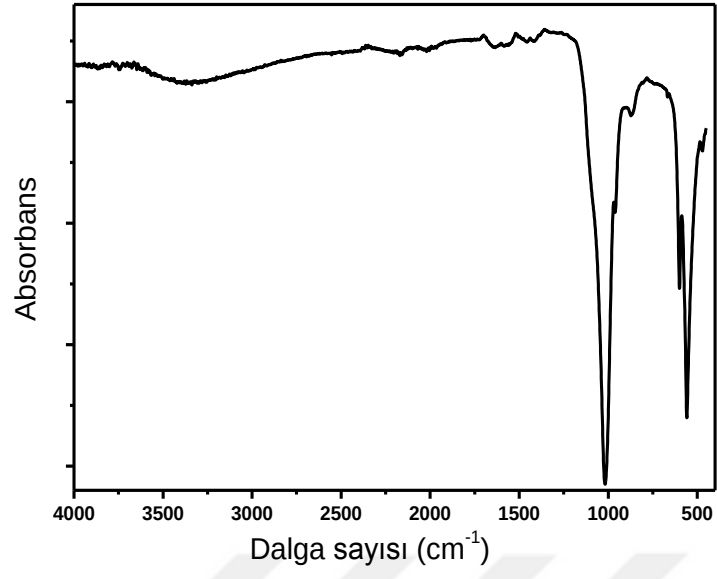
Şekil 4.81. Deney 3 ile üretilen hidroksiapatit kaplanın FTIR grafiği



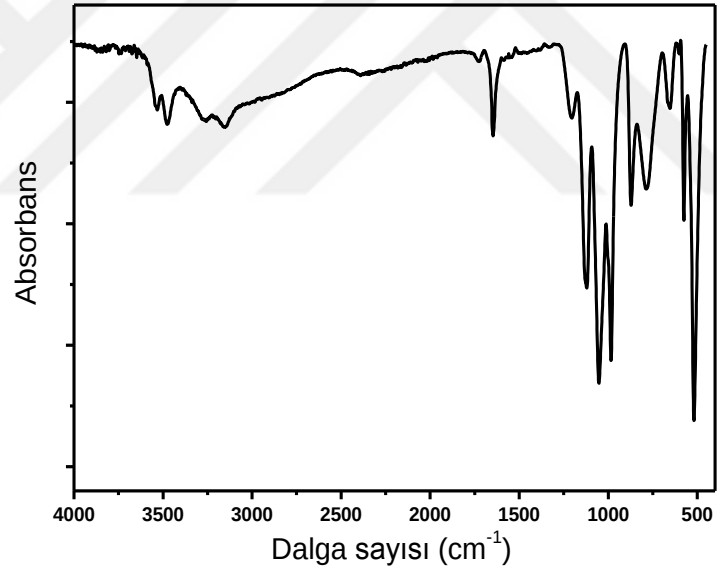
Şekil 4.82. Deney 5 ile üretilen hidroksiapatit kaplanın FTIR grafiği



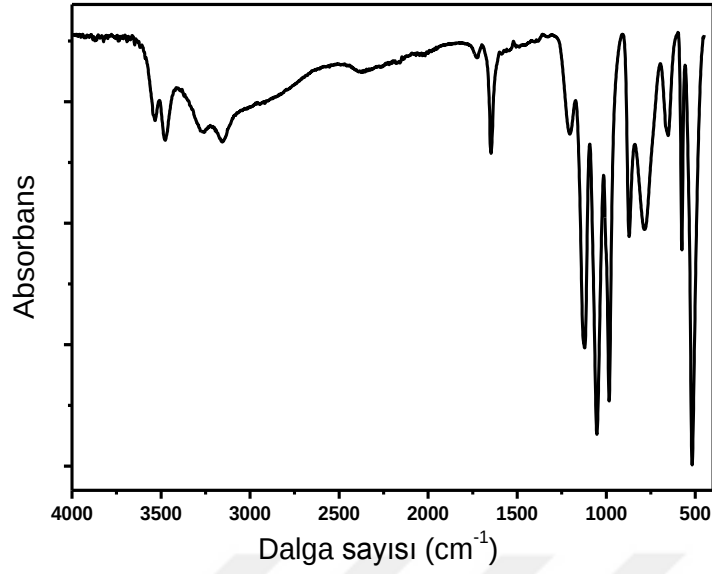
Şekil 4.83. Deney 6 ile üretilen hidroksiapatit kaplanın FTIR grafiği



Şekil 4.84. Deney 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplanın FTIR grafiği



Şekil 4.85. Deney 9 ile üretilen hidroksiapatit kaplanın FTIR grafiği



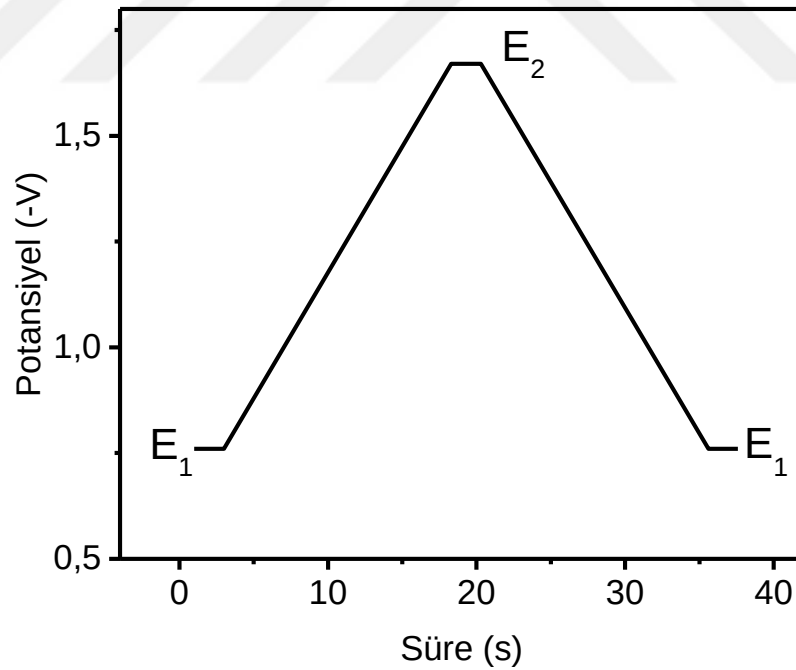
Şekil 4.86. Optimize parametrelerde üretilen hidroksiapatit kaplanın FTIR grafiği

4.5. Hidroksiapatit Üretiminde Dönüşümlü Voltametri Tekniğinin Optimizasyonu

Elektrodepolama yöntemi ile kaplama üretiminde elektrodpozisyon parametreleri üretilen kaplamanın özelliklerini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Üretim parametrelerinin değiştirilmesiyle farklı özelliklerde kaplamalar elde edilmektedir. Bundan önceki çalışmalarda birçok üretim parametresinin hidroksiapatit kaplamaların yapısal, kimyasal ve korozyon özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada nispeten farklı bir üretim yöntemi olan dönüşümlü voltametri tekniği incelenmiştir.

Dönüşümlü voltametri yöntemi elektrodpozisyonda yayın olarak kullanılan potansiyostatik ve galvonostatik yöntemlerin dışında puls depolama yöntemine benzer yöntemlerden biridir. Puls depolama genelde kare dalga şeklinde bir potansiyel sinyalini takip eden bir duraklama evresi ile birlikte uygulanır. Dönüşümlü voltametri yönteminde ise potansiyel bir E_1 noktasından E_2 noktasına doğru artırılır ve sonrasında tekrar bir E_3 noktasına azaltılır. Potansiyelin artma ve azalma hızına tarama hızı denilir. E_1 ve E_3 noktası genelde aynı olmakla birlikte farklı da olabilir. Potansiyostatik depolama yönteminde depolama süresince sabit bir şekilde uygulanan potansiyel yerine artan ve azalan şekilde uygulanan potansiyel sinyali daha kaliteli ve düzgün kaplama oluşumuna izin verebilmektedir (Chen ve ark., 2007; Gopi ve ark., 2012; Kannan, 2012; Coşkun ve ark., 2015).

Bu çalışmada uygulanan dönüşümlü voltametri tekniğine ait potansiyel sinyali Şekil 4.87.'de gösterilmektedir. Şekilde tek bir potansiyel sinyali döngüsü gösterilirken elektropotansiyel boyunda bu sinyal art arda periyodik olarak uygulanmıştır. Dönüşümlü voltametri yönteminde uygulanan parametrelerin hidroksiapatit kaplamanın korozyon özelliklerine etkisinin incelenmesi ve ideal parametrelerin belirlenmesi amacıyla RSM ile modelleme ve optimizasyon çalışması yapılmıştır. Optimizasyon çalışmasında malzemenin korozyon özelliklerinden açık devre potansiyeli OCP, düşük frekans empedans değeri ve korozyon potansiyeli E_{corr} değerleri yanıt (çıkıtı) değeri olarak kullanılarak 3 ayrı RSM modeli oluşturulmuştur. RSM modeliyle başlangıç potansiyeli (E_1), tepe potansiyeli (E_2) ve tarama hızı parametrelerinin optimize edilmiş değerleri belirlenerek ideal dönüşümlü voltametri parametreleri belirlenmiştir. Farklı parametrelerin hidroksiapatit kaplamaya etkisini belirlemek amacıyla üretilen hidroksiapatit kaplamalara açık devre potansiyeli, EIS, polarizasyon, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.87. Dönüşümlü voltametri yönteminde uygulanan bir potansiyelin zamana bağlı değişimi

4.5.1. Dönüşümlü Voltametri Tekniğinin Optimizasyonu için Hazırlanan Deneysel Tasarım

Dönüşümlü voltametri parametrelerinden E_1 , E_2 ve tarama hızı parametreleri 3 faktörlü 5 seviyeli merkezi kompozit dizayn ile tasarlanan deneysel üretim planı uygulandı. Deneysel dizaynda %95 güvenirlilik derecesine sahip model oluşturacak şekilde uygun derecelerde parametre seviyeleri belirlendi. Deneysel tasarımda kullanılan parametrelerin minimum ve maksimum değerleri yapılan test çalışmaları ile tespit edildi. Sınır değerleri E_1 için -0.20 ile -1.00 V, E_2 için -1.2 V ile -1.8 V, tarama hızı için 20 ile 100 mV/s olarak tespit edilmiştir. Parametreler ve 5. seviyeden CCD ile belirlenen deneysel sınır değerleri Çizelge 4.27.' de verilmiştir.

Çizelge 4.27. 3 faktörlü 5 seviyeli CCD için sınır değerleri

Bağımsız Değişkenler	Kodlar	Seviye				
		-1.414	-1	0	1	1.414
E_1 (V)	A	-0.03	-0.20	-0.60	-1.00	-1.17
E_2 (V)	B	-1.08	-1.20	-1.50	-1.80	-1.92
Tarama hızı (mV/s)	C	3.43	20	60	100	116.57

Belirlenen bu seviyelere ve parametre aralıklarına göre hazırlanan 3 parametrelili 15 deneyli deneysel tasarım uygulama değerleri ve kodlarıyla Çizelge 4.28.' de gösterilmektedir.

İdeal dönüşümlü voltametri parametrelerinin belirlenmesi amacıyla her biri farklı korozyon analizlerinden elde edilen 3 ayrı yanıt değeri için 3 ayrı RSM modeli oluşturulmuş ve incelenmiştir. Bu çıktı (Y) değerleri daldırma testinden açık devre potansiyeli (OCP), EIS analizinden empedans değeri ve polarizasyon analizinden E_{corr} değerleridir.

Her 3 çıktı değeri de üretilen hidroksiapatit kaplamaların korozyon direnci özellikleri hakkında bilgi veren değerlerdir. SBF içerisinde 1 saate yakın bekletilen kaplamanın ölçülen OCP değerlerinin daha anodik yani pozitif olması korozyon ortamındaki pasifliğine yani daha iyi bir bariyer özelliğine işaret etmektedir. Benzer şekilde polarizasyon analizi ile ölçülen E_{corr} değerlerinin de pozitif yönde artması

korozyon direncindeki artışı göstermektedir. EIS analizinde düşük frekans bölgesindeki empedans değerleri numunenin korozyon direnci ile doğru orantılı önemli bir parametredir.

Çizelge 4.28. CCD ile hazırlanan 15 deneyli deneysel tasarım

Deney	Kodlanmış bağımsız değişken seviyeleri			Uygulanacak Değişken Değerleri		
	E ₁ (V)	E ₂ (V)	Tarama hızı (mV/s)	A E ₁ (V)	B E ₂ (V)	C Tarama hızı (mV/s)
1	1	1	-1	-1.0	-1.8	20
2	1	-1	1	-1.0	-1.2	100
3	-1	1	1	-0.2	-1.8	100
4	-1	-1	-1	-0.2	-1.2	20
5	-1.414	0	0	-0.03	-1.5	60
6	1.414	0	0	-1.17	-1.5	60
7	0	-1.414	0	-0.6	-1.08	60
8	0	1.414	0	-0.6	-1.92	60
9	0	0	-1.414	-0.6	-1.5	3.43
10	0	0	1.414	-0.6	-1.5	116.57
11	0	0	0	-0.6	-1.5	60
12	0	0	0	-0.6	-1.5	60
13	0	0	0	-0.6	-1.5	60
14	0	0	0	-0.6	-1.5	60
15	0	0	0	-0.6	-1.5	60

4.5.2. Dönüşümlü Voltametri Tekniğinin Optimizasyonu için Hidroksiapatit Kaplamaların Üretilmesi

Deneyler öncesinde elektrodpozisyonda kullanılacak CoCrMo biyomalzemeler epoksi içerisine yerleştirildi. Kaplama deneylerinin aynı şartlarda gerçekleşmesini sağlamak adına epoksi kaplanacak numunelerin açıkta kalan yüzeylerinin tüm numuneler için 0.5 cm² boyutlarında olması sağlandı. Kaplanacak yüzeyler farklı numaralarda SiC zımpara kağıdı ile parlak bir yüzey elde edilene kadar zımparalandı. Sonrasında aseton ve etanol karışımı ile ultrasonik olarak temizlendi. Son olarak numuneler saf su ile yıkandı ve kurumaya bırakılarak kaplama işlemine hazır hale

getirildi. Kaplama deneylerinin hemen öncesinde yüzeydeki oksit tabaka 1M HCl ve %10 HF çözeltileri ile temizlendi. Bu çalışmada dönüşümlü voltametri tekniğine ait parametrelerin optimizasyonu için Çizelge 4.28.' de verilen 15 deneyli bir deneysel üretim planı uygulandı. Üretim planındaki deneyler sırayla değil rastgele uygulandı.

Deneylerde kalsiyum kaynağı olarak $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve fosfat kaynağı olarak $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kullanıldı. Hidrojen gazı (H_2) çıkışının olumsuz etkisinin önlenmesi için elektrolite H_2O_2 eklendi. Elektrolit içerisindeki Ca ve PO_4 konsantrasyonları için önceki elektrolit optimizasyonu çalışmasından elde edilen değerler olan 0.05 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve 0.04 M $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ kullanıldı. Her bir kaplama deneyi için 50 ml yeni elektrolit sıvısı hazırlandı. Deneylerde Sigma-Aldrich' den temin edilen kimyasal malzemeler kullanıldı. Elektrolit 18 M Ω ultra saf su (Aqua Solutions) ile hazırlandı. Deneylerde 3 elektrotlu sistem uygulandı. Elektrodepozisyon deneyleri EG&G Princeton Applied Research (PAR) model 273A potentiostat/galvanostat cihazı ile gerçekleştirildi. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot, karşıt elektrot olarak platin levha ve çalışma elektrotu olarak CoCrMo alaşımlar kullanıldı.

Tüm elektrokaplama deneyleri oda sıcaklığında (20 °C) yapıldı. Elektrolit pH değeri amonyum hidroksit (NH_4OH) kullanılarak 4.7 ± 0.2 olarak ayarlandı. Elektrodepozisyon süresi 90 dakika olarak uygulandı. Elektrolit homojenliğinin depozisyon boyunca korunması için elektrolitler deney süresince manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Kaplama deneylerinin detayları Çizelge 4.29.' da gösterilmiştir. Deneylerin sonunda CoCrMo elektrot yüzeyindeki kalıntı elektrolit saf su ile yıkanarak temizlendi ve açık havada kurutuldu.

Çizelge 4.29. Dönüşümlü voltametri yönteminde uygulanan deney parametreleri

Elektrolit içeriği			Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	pH
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M)	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (M)	H_2O_2 (ml/l)			
0.05 M	0.04 M	20	20	90	4.7

4.5.3. Dönüşümlü Voltametri Optimizasyonu için RSM Modelinin Formülasyonu

Deneyisel plana göre üretilen hidroksiapatit kaplamaların analizlerinden elde edilen verilerin regresyon analizleri Design Expert 7.0.0 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis,

USA) yazılımı ile yapılmıştır. Çıktı değerlerine en uygun modelin seçilmesi için muhtemel modeller (lineer, kuadratik ve kübik) denenmiş ve kuadratik model kullanılmıştır. RSM ile değişkenlerin hidroksiapatit üzerindeki bağımsız ve etkileşimli etkileri incelenmiştir. Üretilen hidroksiapatit kaplamalara ait 3 ayrı çıktı (Y) değeri oluşturulan 2. dereceden model eşitliklerinde kullanılmıştır. Deneysel E_{corr} , OCP ve empedans değerleri (Y) ile bağımsız değişkenler (A, B, C; E_1 , E_2 , tarama hızı) arasındaki ilişki ve etkileşim bu eşitlikler ile incelenmiştir.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i X_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} X_i^2 + \sum \sum_{i < j}^3 b_{ij} X_i X_j \quad (4.20)$$

Y model eşitliklerinde kullanılan çıktı değerleri, b_0 denge sabiti, b_i lineer etki sabiti, b_{ii} karesel etki sabiti, b_{ij} etkileşim terimi sabiti, X_i i. bağımsız değişken ve X_j j. bağımsız değişkendir.

Çizelge 4.30. 3 farklı çıktı değerine göre çözümlenen RSM model denklemleri

RSM modeli	2. dereceden model denklemleri
E_{corr} (V)	$Y = -0.24 - 0.021A + 0.076B + 0.031C + 0.13AB + 0.15AC - 0.090BC + 0.005A^2 - 0.099B^2 - 0.034C^2$
OCP (V)	$Y = -0.25 + 0.011A + 0.045B + 0.0042C + 0.093AB + 0.11AC - 0.045BC + 0.00037A^2 - 0.030B^2 - 0.025C^2$
Empedans (k Ω)	$Y = +105.62 + 1.10A + 23.33B + 27.22C + 63.42AB + 40.53AC - 29.60BC + 5.64A^2 - 2.58B^2 - 15.83C^2$

Deneysel veriler kullanılarak Design Expert yazılımı ile çözümlenerek RSM modeli denklemleri Çizelge 4.30.' da gösterilmektedir. Modellerin güvenilirlik testi ANOVA ile yapılmıştır. ANOVA sonuçlarına göre modeller %95 güvenilirlik değerine sahiptir. Modellerin istatistiksel performansı F-değer testleri ile incelenmiştir. İncelenen dönüşümlü voltametri parametrelerinin ayrı ayrı ve bütünlük etkisi yanıt yüzey grafikleri ile incelenmiştir.

4.5.4. Dönüşümlü Voltametri Optimizasyonunda RSM Modellerinin İstatistiksel Analizi

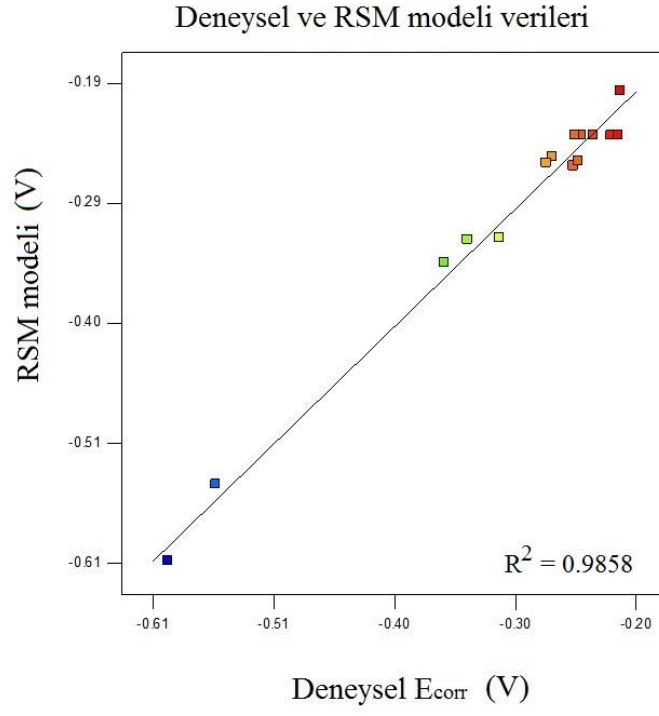
İdeal dönüşümlü voltametri parametrelerinin tespit edilmesi için hidroksiapatit

kaplamaların korozyon özelliklerine bağlı olarak 3 ayrı RSM modeli oluşturulmuştur. Bağımsız parametreler ile deneysel ve RSM model değerleri Çizelge 4.31.' de gösterilmektedir.

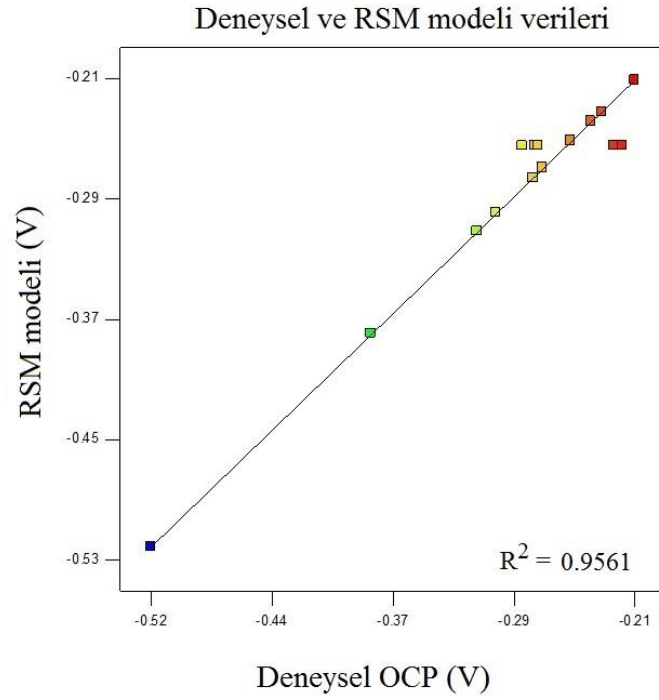
Çizelge 4.31. Dönüşümlü voltametri optimizasyonunda deneysel ve RSM model verileri

Deney	E _{corr} (V)		OCP (V)		Empedans (kΩ)	
	Deneysel	RSM	Deneysel	RSM	Deneysel	RSM
1	-0.250	-0.263	-0.232	-0.232	148	143
2	-0.313	-0.326	-0.276	-0.276	110	105
3	-0.595	-0.608	-0.521	-0.521	14	9
4	-0.246	-0.259	-0.211	-0.211	121	116
5	-0.210	-0.197	-0.270	-0.270	110	115
6	-0.268	-0.255	-0.239	-0.239	113	118
7	-0.554	-0.541	-0.380	-0.380	62	67
8	-0.340	-0.327	-0.252	-0.252	128	133
9	-0.360	-0.347	-0.312	-0.312	30	35
10	-0.273	-0.260	-0.300	-0.300	107	112
11	-0.233	-0.236	-0.275	-0.255	96	106
12	-0.218	-0.236	-0.224	-0.255	120	106
13	-0.212	-0.236	-0.273	-0.255	111	106
14	-0.243	-0.236	-0.283	-0.255	115	106
15	-0.249	-0.236	-0.219	-0.255	97	106

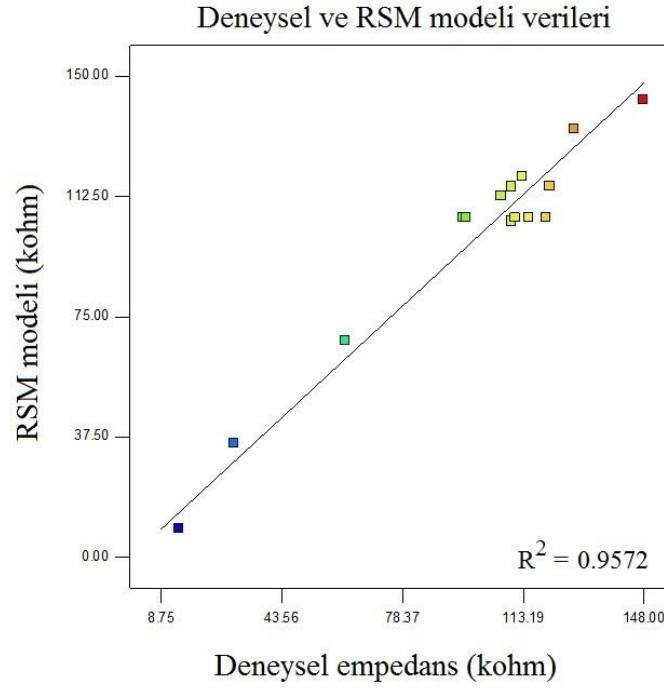
Çizelge 4.31.' de görüldüğü gibi deneysel yanıt (çıktı) değerleri olan E_{corr}, OCP ve empedans verileri ile RSM modellerinin öngördüğü değerleri arasında oldukça iyi bir uyum vardır. E_{corr}, OCP ve empedans için deneysel ve model verileri grafiksel olarak sırasıyla Şekiller 4.88. - 4.90. ile gösterilmektedir.



Şekil 4.88. E_{corr} modeli için deneyel (kareler) ve RSM model (doğru) değerleri



Şekil 4.89. OCP modeli için deneyel (kareler) ve RSM model (doğru) değerleri



Şekil 4.90. Empedans modeli için deneysel (kareler) ve RSM model (doğru) değerleri

Çizelge 4.30.' da verilen RSM modellerinin istatistiksel geçerliliği ANOVA ile incelenmiştir. Model terimlerinin geçerliliği olasılık $(P) > F$ değerleri ile açıklanır. Eğer $(P) > F$ değeri 0.05 değerinden küçükse terim geçerli olarak tanımlanır. Eğer $(P) > F$ değeri 0.05 değerinden büyükse terim geçerli olarak kabul edilemez (Yücel, 2008). E_{corr} , OCP ve empedans modellerinin ANOVA analizi sonuçları sırasıyla Çizelgeler 4.32. - 4.34.' de verilmiştir.

E_{corr} , OCP ve empedans modelleri için hesaplanan F-değerleri sırasıyla 38.60, 12.10 ve 12.42 modellerin istatistiksel olarak başarılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca 0.0004, 0.0067 ve 0.0063 olan düşük P-değerleri yine modellerin geçerliliğini ve deney verileri ile uyumunu gösteren bir başka parametredir. Korelasyon katsayısı R^2 değerleri E_{corr} , OCP ve empedans modelleri için sırasıyla 0.9858, 0.9561 ve 0.9472 olarak hesaplanmıştır. Özellikle E_{corr} modelinde 0.98 dolaylarında, diğer iki modelde 0.95 dolaylarında olan R^2 değerleri modellerin deneysel değerleri öngörme düzeyinin oldukça iyi düzeyde olduğunu göstermektedir. Modellerin uyumsuzluk (Lack of Fit) değerleri (7.14, 0.00114 and 2.75) geçerli olmayan değerlerdir. Anlamli olmayan uyumsuzluk terimleri modellerin geçerliliğini gösteren bir başka faktördür.

Çizelge 4.32. E_{corr} modeli için ANOVA analiz sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kuadratik Ortalama	F-değer	P-değer (Prob > F)	Durum
Model	0.19	9	0.022	38.60	0.0004 ^a	Anlamlı
A (E ₁)	1.682E-03	1	1.682E-03	3.01	0.1431 ^b	Anlamlı değil
B (E ₂)	0.023	1	0.023	41.02	0.0014 ^a	Anlamlı
C (Tara. hızı)	3.785E-03	1	3.785E-03	6.78	0.0480 ^a	Anlamlı
AB	0.036	1	0.036	64.10	0.0005 ^a	Anlamlı
AC	0.043	1	0.043	77.59	0.0003 ^a	Anlamlı
BC	0.016	1	0.016	29.03	0.0030 ^a	Anlamlı
A ²	1.936E-04	1	1.936E-04	0.35	0.5815 ^b	Anlamlı değil
B ²	0.076	1	0.076	135.42	< 0.0001 ^a	Anlamlı
C ²	8.782E-03	1	8.782E-03	15.73	0.0107 ^a	Anlamlı
Residual	2.791E-03	5	5.582E-04			
Lack of Fit	1.789E-03	1	1.789E-03	7.14	0.0557 ^b	Anlamlı değil
Pure Error	1.002E-03	4	2.505E-04			
Cor Total	0.20	14				
R ² = 0.9858						

Çizelge 4.33. OCP modeli için ANOVA analiz sonuçları

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kuadratik Ortalama	F-değer	P-değer (Prob > F)	Durum
Model	0.082	9	9.114E-03	12.10	0.0067 ^a	Anlamlı
A (E ₁)	4.805E-04	1	4.805E-04	0.64	0.4607 ^b	Anlamlı değil
B (E ₂)	8.192E-03	1	8.192E-03	10.88	0.0215 ^a	Anlamlı
C (Tara. hızı)	7.200E-05	1	7.200E-05	0.096	0.7696 ^b	Anlamlı değil
AB	0.017	1	0.017	22.84	0.0050 ^a	Anlamlı
AC	0.025	1	0.025	33.16	0.0022 ^a	Anlamlı
BC	4.057E-03	1	4.057E-03	5.39	0.0680 ^b	Anlamlı değil
A ²	1.058E-06	1	1.058E-06	1.405E-03	0.9716 ^b	Anlamlı değil
B ²	7.120E-03	1	7.120E-03	9.45	0.0276 ^a	Anlamlı
C ²	4.969E-3	1	4.969E-03	6.60	0.0501 ^b	Anlamlı değil
Residual	3.766E-03	5	7.532E-04			
Lack of Fit	1.070E-06	1	1.070E-06	1.137E-03	0.9747 ^b	Anlamlı değil
Pure Error	3.765E-03	4	9.412E-04			
Cor Total	0.086	14				
R ² = 0.9561						

İstatistiksel analizlerin sonrasında tüm modeller başarılı olmakla birlikte özellikle

R^2 değerine bakıldığında en iyi modelin E_{corr} modeli olduğu görülmektedir. Model terimlerinin etkinliği (anlamlılığı) P-değerine göre belirlenebilir. Çizelge 4.32.' de E_{corr} modelinin ANOVA sonuçlarına göre B (E_2 , tepe potansiyel), B^2 , AB, AC, BC, C (tarama hızı) ve C^2 terimleri modelde etkin terimlerdir. A (başlangıç potansiyeli) ve A^2 modelde nispeten daha az etkin terimlerdir. Başlangıç potansiyeli ile ilgili terim haricinde genelde tüm terimlerin modelde etkin olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.34. Empedans modeli için ANOVA analiz sonuçları

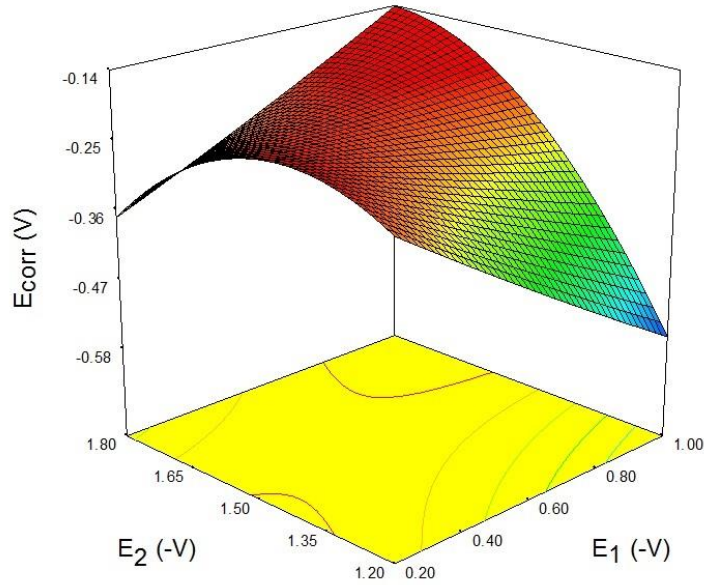
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kuadratik Ortalama	F-değer	P-değer (Prob > F)	Durum
Model	17612.27	9	1956.92	12.42	0.0063 ^a	Anlamlı
A (E_1)	4.81	1	4.81	0.030	0.8682 ^b	Anlamlı değil
B (E_2)	2178.00	1	2178.00	13.82	0.0137 ^a	Anlamlı
C (Tara. hızı)	2964.50	1	2964.50	18.81	0.0074 ^a	Anlamlı
AB	8045.11	1	8045.11	51.05	0.0008 ^a	Anlamlı
AC	3286.10	1	3286.10	20.85	0.0060 ^a	Anlamlı
BC	1752.79	1	1752.79	11.12	0.0207 ^a	Anlamlı
A^2	245.61	1	245.61	1.56	0.2672 ^b	Anlamlı değil
B^2	51.45	1	51.45	0.33	0.5925 ^b	Anlamlı değil
C^2	1933.70	1	1933.70	12.27	0.0172 ^a	Anlamlı
Residual	788.02	5	157.60			
Lack of Fit	321.22	1	321.22	2.75	0.1724 ^b	Anlamlı değil
Pure Error	466.80	4	116.70			
Cor Total	18400.29	14				
$R^2 = 0.9572$						

Modelde incelenen terimlerden özellikle etkileşim terimlerinin tamamının etkin olması dönüşümlü voltametri parametrelerinin birbiri ile önemli bir şekilde bağlantılı olduğunu göstermektedir. Hidroksiapatit oluşumunun başlangıç potansiyelinden ziyade tepe potansiyel değerlerine doğru meydana geldiği düşünülürse başlangıç potansiyel teriminin daha az etkin bir terim olması anlaşılabilir.

4.5.5. Dönüşümlü Voltametri Parametrelerinin Yüzey Grafiklerinin İncelenmesi

Dönüşümlü voltametri parametrelerinin karşılıklı etkileşimleri yüzey grafikleri aracılığıyla incelenmiştir. Oluşturulan her 3 RSM modeli içinde Design Expert yazılımı kullanılarak etkileşimleri gösteren yanıt yüzey grafikleri oluşturulmuştur. E_{corr} modeli

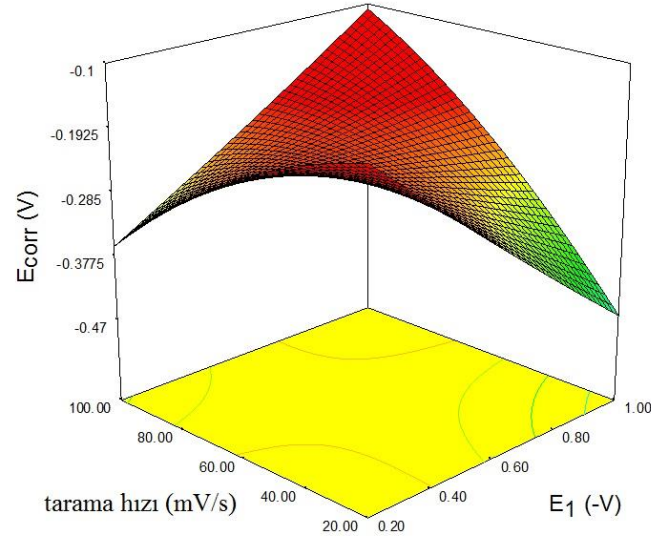
için oluşturulan yüzey grafikleri Şekiller 4.91. – 4.93. ile gösterilmiştir. Şekil 4.91. ile verilen E_1 - E_2 etkileşim grafiğine bakıldığında her iki terimin birbirinden etkilendiği görülmüştür. Genel olarak terimlerin E_{corr} üzerindeki etkisi ters orantılı olmuştur. Bir terim azalırken diğer terimin artışı korozyon özelliğini olumlu etkilemiştir. $|E_1-E_2|$ farkının 0.8 – 1 V aralığında olduğunda E_{corr} değerlerinin daha pozitif olduğu tespit edilmiştir. Bu farkın 0.2 V olduğu E_1 ' in -1.00 V, E_2 ' nin -1.20 V olduğu noktada E_{corr} değeri en negatif değerdedir. Fark yükseldikçe hidroksiapatit kaplamanın korozyon direnci artmış E_1 ' in -1.00, E_2 ' nin -1.8 V olduğu noktada E_{corr} en yüksek değerini almıştır. $|E_1-E_2|$ farkının yeterince yüksek olmasının gerekliliği her bir potansiyel döngüsünde hidroksiapatit oluşumu için gerekli depolama evresinin yeterince uzun olması gerektiği ile açıklanabilir. Bu fark çok küçük olduğunda depolama ve gevşeme evrelerinin arasında yeterince süre bulunmamakta bu evreler istenen hidroksiapatit oluşumuna izin vermeyecek kadar hızlı gerçekleşmektedir.



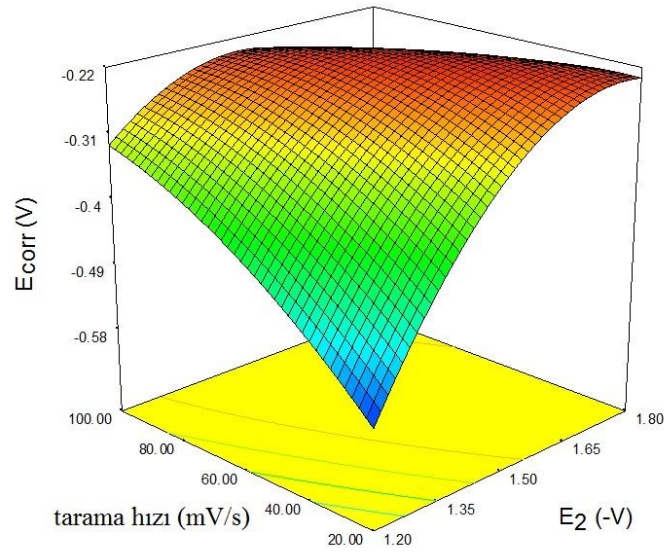
Şekil 4.91. E_{corr} modeli için E_1 - E_2 etkileşim grafiği

Şekil 4.92. ile verilen E_1 -tarama hızı etkileşim grafiği incelendiğinde yine her terimin birbirinden olukça etkilendiği görülmüştür. Düşük tarama hızında E_1 değerlerinin -0.20 V değerlerine doğru azalması hidroksiapatit kaplamanın korozyon özelliğini olumlu etkilemiştir. Yüksek tarama hızında ise E_1 değerlerinin -1.00 V değerine doğru artışı E_{corr} değerlerini arttırmıştır. Bu durum E_{corr} değerlerinin depolama

evresinin uzunluğundan etkilendiğini göstermiştir. Artan E_1 değerleri depolama evresini kısaltırken azalan tarama hızı değerleri depolama evresinin tekrar artmasına yol açmaktadır. E_1 -tarama hızı etkileşim grafiği dönüşümlü voltametri ile hidroksiapatit oluşumunda ne çok uzun ne çok kısa yeterince uzun bir depolama evresinin gerekliliğini ortaya koymuştur. En yüksek E_{corr} değerleri E_1 için -0.6 V civarlarında E_2 için -1.6 V seviyelerinde görülmüştür.



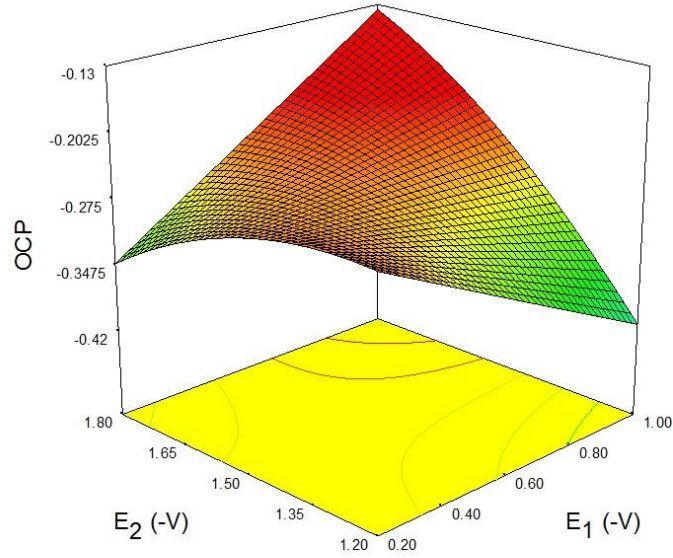
Şekil 4.92. E_{corr} modeli için E_1 -tarama hızı etkileşim grafiği



Şekil 4.93. E_{corr} modeli için E_2 -tarama hızı etkileşim grafiği

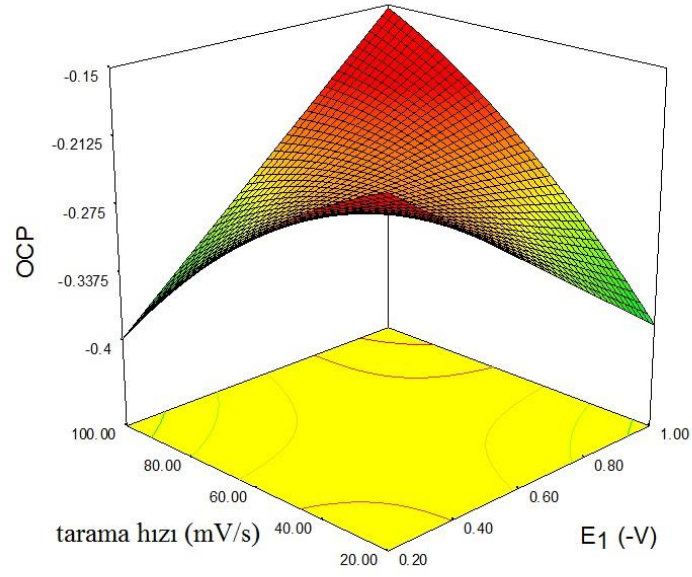
Şekil 4.93. ile gösterilen tarama hızı- E_2 etkileşim grafiğine bakıldığında özellikle 40 - 60 mV/s tarama hızı değerleri ile birlikte -1.7 V dolaylarında bir E_2 değerinin E_{corr} değerlerinin yükselmesine neden olduğu görülmektedir.

OCP modeline göre oluşturulan etkileşimleri gösteren yüzey grafikleri Şekiller 4.94. – 4.96. ile verilmiştir. OCP modelinin etkileşim grafikleri beklendiği şekilde E_{corr} modeli ile oluşturulan yüzey grafiklere benzerdir. E_1 - E_2 etkileşimi incelendiğinde E_1 değerlerinin -1.00 V değerlerine doğru artarken E_2 değerlerinin de -1.80 V değerlerine doğru artışı OCP değerlerini arttırarak kaplamaların korozyon direnci özelliğini olumlu etkilemiştir. -0.2 V gibi düşük E_1 ve -1.2 V gibi düşük E_2 değerlerinin korozyon özelliğini olumsuz etkilediği görülmektedir.



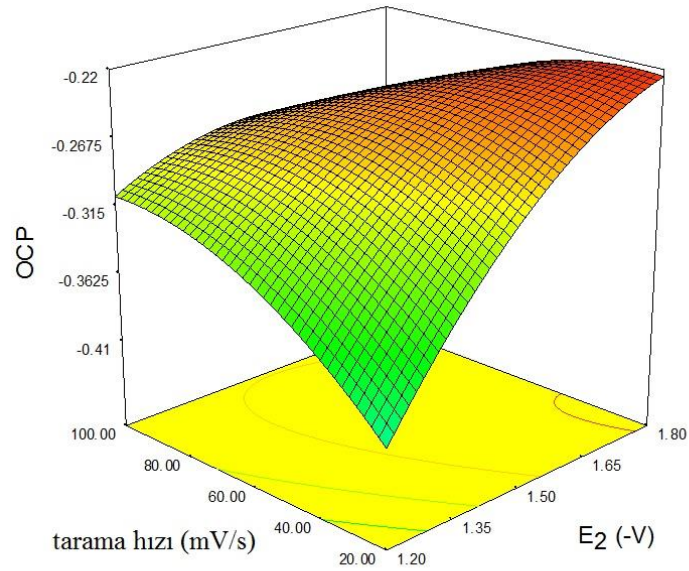
Şekil 4.94. OCP modeli için E_1 - E_2 etkileşim grafiği

Şekil 4.95. ile verilen E_1 -tarama hızı etkileşimi incelendiğinde E_{corr} modeline benzer olarak düşük tarama hızı ve -0.2 V civarlarındaki düşük E_1 değerlerinde yüksek OCP değerleri gözlenmiştir. Ayrıca 60-100 mV/s dolaylarındaki yüksek tarama hızı ile birlikte uygulanan E_1 değerlerinin -1.00 V değerlerine doğru artışı daha pozitif OCP değerlerini netice vermiştir. En pozitif OCP değerleri E_1 için -0.8 V ve tarama hızı için 60-80 mV/s aralığında gözlenmiştir.



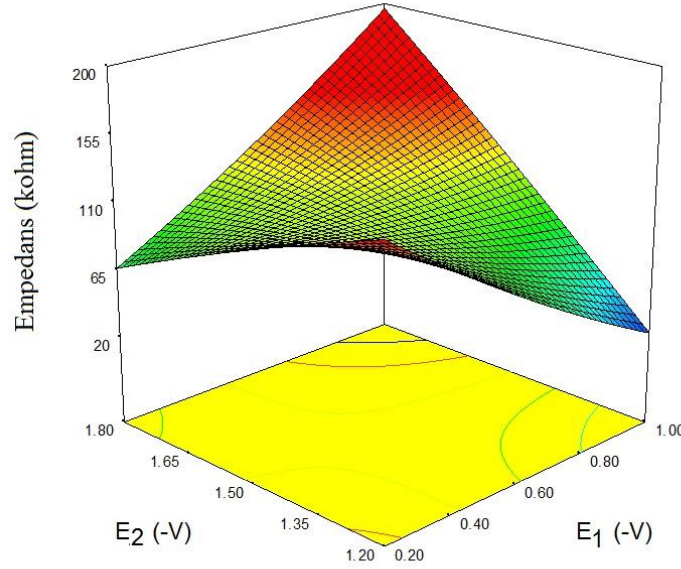
Şekil 4.95. OCP modeli için E_1 -tarama hızı etkileşim grafiği

Şekil 4.96. ile verilen E_2 -tarama hızı etkileşimi incelendiğinde nispeten düşük tarama hızlarında E_2 değerlerinin artışı OCP değerlerinin artmasına yol açmıştır. En düşük tarama hızı değerlerinde daha negatif OCP değerleri gözlenirken tarama hızının 60-80 mV/s değerlerine artışı OCP değerlerini arttırmıştır.



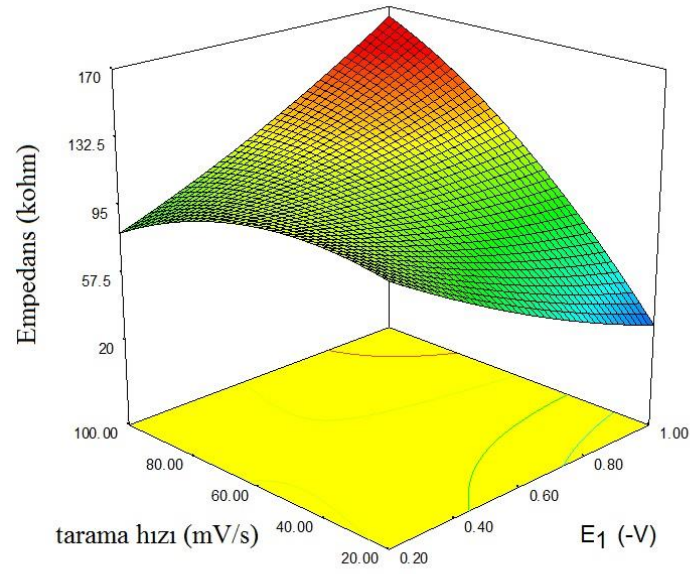
Şekil 4.96. OCP modeli için E_2 -tarama hızı etkileşim grafiği

Empedans modeline göre oluşturulan parametre etkileşimlerini gösteren yüzey grafikleri Şekiller 4.97 – 4.99. ile verilmiştir. Şekil 4.97. ile verilen E_1 - E_2 etkileşimi incelendiğinde daha önceki grafiklerde de olduğu gibi $|E_1-E_2|$ farkının 1 civarlarında olduğu durumlarda yüksek empedans değerleri gözlenmiştir.

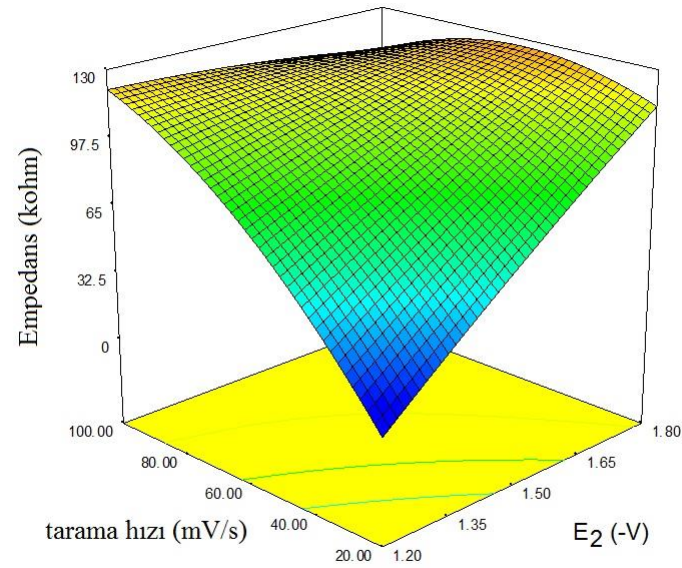


Şekil 4.97. Empedans modeli için E_1 - E_2 etkileşim grafiği

Tarama hızı ile E_1 etkileşimi incelendiğinde E_1 ' in -1.00 V değerine doğru artışı ile birlikte tarama hızındaki artış empedans değerini artırmıştır. Benzer şekilde yüksek tarama hızı ile birlikte düşük E_1 değerinde (-0.2 V) empedans değerleri azalmıştır. Şekil 4.99.' da verilen E_2 -tarama hızı etkileşimine bakıldığında her iki değerinde empedans değeri üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Özellikle E_2 ' nin -1.2 V gibi düşük değerleri empedans değerlerinin azalmasına yol açmıştır. İstenen özelliklerde hidroksiapatit oluşumu için tepe potansiyel değerinin önemli bir faktör olduğu ve en az -1.6 V değerlerinden yüksek olması gerektiği anlaşılmaktadır. Artan E_2 değerleri ile birlikte tarama hızının da artışı empedans değerlerini olumlu etkilemiştir. Ancak çok yüksek E_2 değerleri ile yüksek tarama hızı değerlerinde empedans değerleri azalma eğilimi göstermiştir. İdeal E_2 -tarama hızı değerlerinin sırasıyla -1.7 V ve 70 mV/s dolaylarında olduğu görülmüştür.



Şekil 4.98. Empedans modeli için E_1 -tarama hızı etkileşim grafiği



Şekil 4.99. Empedans modeli için E_2 -tarama hızı etkileşim grafiği

4.5.6. Dönüşümlü Voltametri Tekniğinin Optimizasyonu ve Modelin Doğrulanması

Çizelge 4.30.' da gösterilen model denklemlerinin türevleri alınıp sıfıra eşitlenmesiyle optimize parametrelere ulaşılır. Çizelge 4.30. ile verilen model denklemleri için bu hesaplamalar yapılarak dönüşümlü voltametri için optimize

parametreler elde edilmiştir. Çizelge 4.35.' de verilen optimize parametre değerleri her üç model için de birbirine yakın değerlerdir. Başlangıç potansiyeli E_1 için modeller tarafından belirlenen değerler -0.8 V civarlarındadır. Tepe potansiyeli E_2 terimi için hesaplanan optimize değerler neredeyse aynı olup -1.67 V' dur. Tarama hızı için hesaplanan değerler yaklaşık 60 mV/s' dir. Bu değerler bir önceki bölümde incelenen etkileşim grafikleri yani yanıt yüzey grafikleri ile de doğrulanmıştır. Yüzey grafikleri $|E_1-E_2|$ farkının 1 civarlarında olması gerektiğini göstermiştir. Optimize değerlerde $|E_1-E_2|$ farklı yaklaşık 0.9' dur. Her üç modelin numunelerin korozyon özelliklerine bağlı olarak oluşturulduğundan dolayı modellerin benzer optimize değerler öngörmesi beklenen bir durumdur.

Optimize parametrelerin benzerliği korozyon analizlerinin ve RSM optimizasyonunun başarılı olduğunu göstermektedir. Daha önceki bölümde E_{corr} , OCP ve empedans modellerinin istatistiksel analizinde özellikle R^2 değerlerine göre E_{corr} modelinin diğer iki modele göre nispeten daha başarılı olduğu görülmüştür. E_{corr} modeli ile optimize edilmiş dönüşümlü voltametri parametreleri kullanılarak üretilen numunenin deneysel E_{corr} değeri -0.22 V olarak model tarafından öngörülen -0.20 V değerine oldukça yakın bir değerde çıkmıştır. Ayrıca optimize parametrelerde üretilen numunenin görsel kalitesi ve kaplamanın düzgünlüğü optimizasyonun başarılı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.35 E_{corr} , OCP ve empedans modeli için optimize edilmiş parametreler

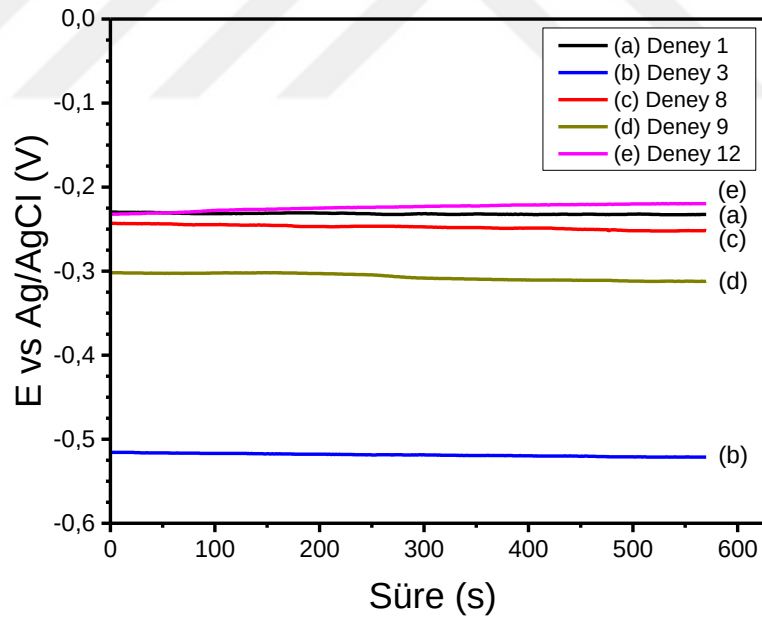
E_{corr} modeli			OCP modeli			Empedans modeli		
E_1 (V)	E_2 (V)	Tarama hızı (mV/s)	E_1 (V)	E_2 (V)	Tarama hızı (mV/s)	E_1 (V)	E_2 (V)	Tarama hızı (mV/s)
-0.76	-1.67	59.33	-0.83	-1.66	60.41	-0.85	-1.67	66.21

4.5.7. Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların OCP Analizleri

CCD ile tasarlanan deneysel plana göre üretilen hidroksiapatit kaplamaların SBF içerisindeki açık devre potansiyelleri (OCP) kaydedilmiştir. OCP değerleri

galvonostat/potansiyostat cihazı (PARSTAT 4000) kullanılarak 3 elektrotlu sistemle ölçülmüştür. Çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrot olarak sırasıyla hidroksiapatit kaplı CoCrMo alaşımlar, platin levha ve Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Korozyon analizlerinde laboratuvarında hazırlanan SBF kullanılmıştır. SBF içeriği Çizelge 4.18.'de verilen Ringer tipi olarak (Cold Spring Harbor Protocols) hazırlanmıştır. SBF' nin pH değeri vücut sıvısı ile aynı olacak şekilde TRIS (hidroksimetil) aminometan kullanılarak 7.4 ± 0.2 e ayarlanmış ve tüm korozyon deneyleri boyunca sıcaklığı vücut sıcaklığı olan $37 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ değerinde sabit tutulmuştur.

OCP değerleri yaklaşık 1 saat boyunca izlenmiş ve numunelerin SBF içerisindeki kararlı halini temsil eden son değerler kaydedilmiştir. Hidroksiapatit kaplamaların OCP değerleri oluşturulan üç RSM modelinin birinde çıktı (yanıt) değeri olarak kullanılmıştır. Tüm numunelere ait OCP değerleri Çizelge 4.31. ile verilmiştir. Bazı numunelerin son 600 saniyedeki kaydedilen OCP verileri Şekil 4.100.' de gösterilmektedir.



Şekil 4.100. Deneyler 1, 3, 8, 9 ve 12 ile üretilen kaplamaların OCP grafikleri

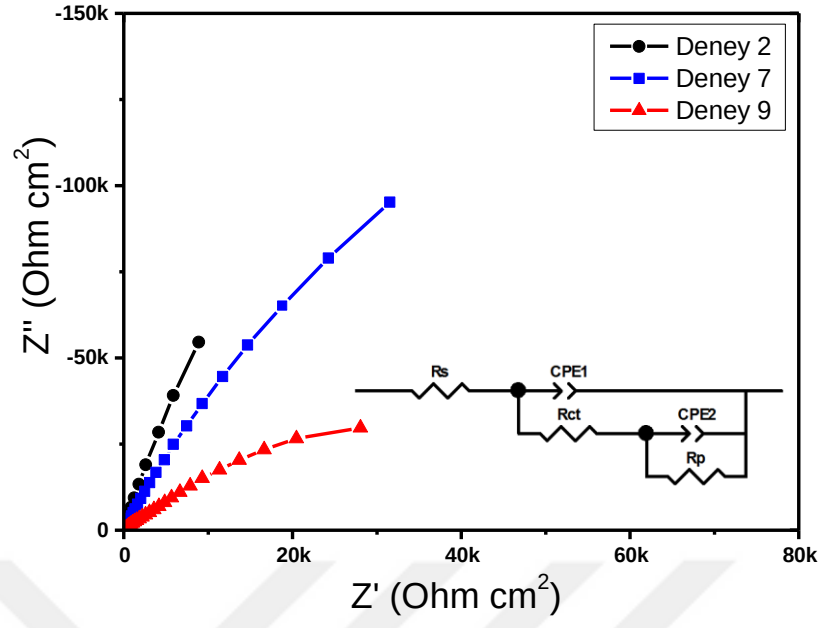
Şekilde görüldüğü gibi numunelerin OCP verileri oldukça karardır. Bu durum hidroksiapatit kaplamaların SBF içerisindeki dayanıklılığını göstermektedir. Bununla birlikte 3. deney ile üretilen numunenin daha katodik OCP değeri SBF içerisindeki daha

aktif bir davranışı ve dolayısıyla daha zayıf korozyon dayanımını göstermektedir. Deney 1, 8 ve 12 ile üretilen kaplamaların sıfıra yakın OCP değerleri bu numunelerin SBF içerisindeki pasif davranışa ve yüksek korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.31.' deki OCP değerlerine göre 1, 4, 6, 8 ve 11-15. deneylerde üretilen numuneler nispeten daha pozitif OCP değerlerine sahiptir.

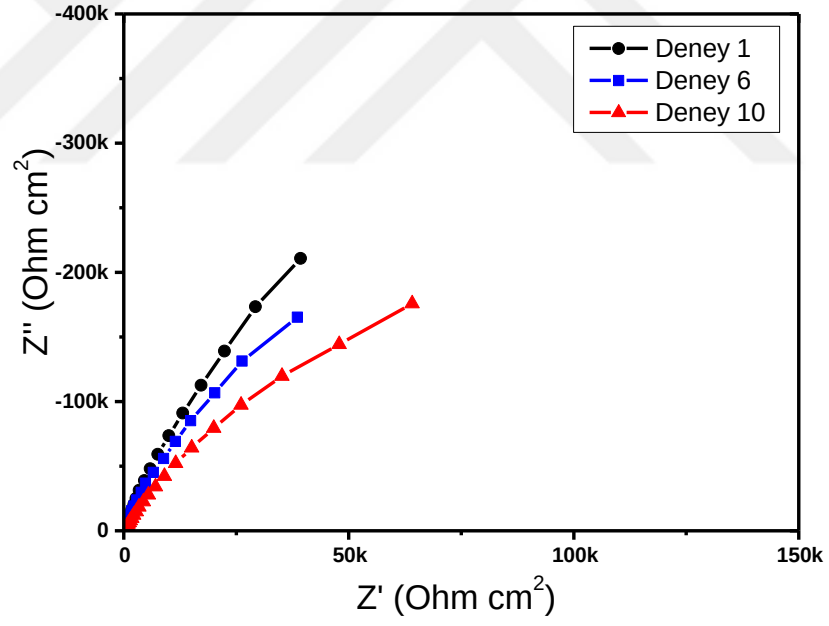
4.5.8. Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların EIS Analizleri

Hidroksiapatit kaplamaların OCP analizlerinin sonrasında korozyon direncinin incelenmesi amacıyla 3 elektrotlu aynı sistem kullanılarak EIS analizleri yapılmıştır. EIS analizleri 10^{-2} - 10^5 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Sinyal gerilimi olarak $\Delta E=10$ mV uygulanmıştır. EIS analizleri sonucunda Şekiller 4.101. – 4.105.' de gösterilen Nyquist ve Bode grafikleri elde edilmiştir. Nyquist eğrilerinde gözlenen yarım daire çapının büyüklüğü korozyon direnci ile doğru orantılı olarak değişmektedir (Song ve ark., 2008). Bode grafiğinden elde edilen düşük frekansdaki empedans değeri de malzemenin korozyon direnci ile doğru orantılı faktörlerden biridir. Yüksek empedans değerleri daha iyi bir korozyon direncini temsil etmektedir (Zhang ve ark., 2012). Hidroksiapatit kaplamaların empedans değerleri oluşturulan RSM modellerinden birinde çıktı değeri olarak kullanılmıştır.

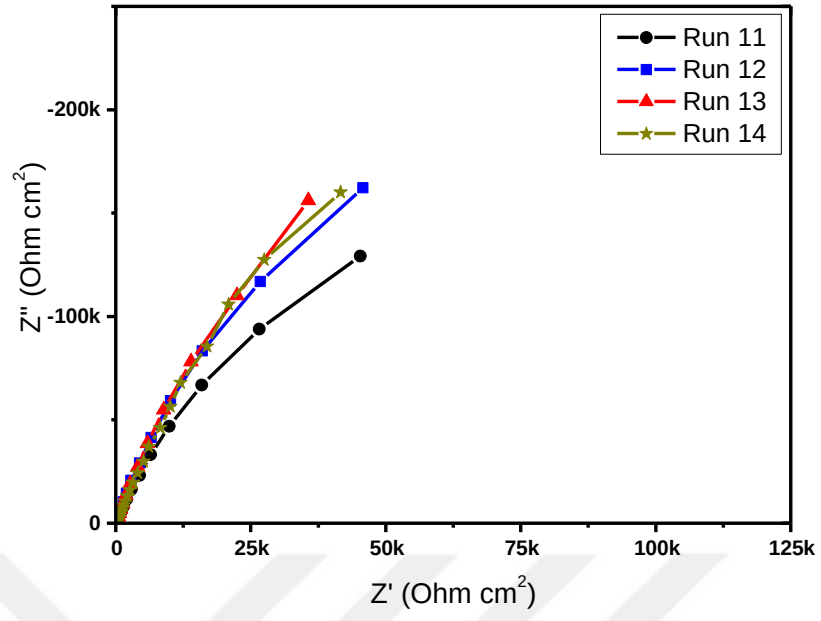
Nyquist grafiklerine bakıldığında Deney 1, 6, 10 ve 11-15. numunelerin daha büyük yarım daire çapına ve dolayısıyla daha yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.104. ve 4.105.' e bakıldığında 1. ve 11-14. numunelerin 10^5 k Ω seviyelerindeki empedans değeri ile yüksek korozyon özelliklerini doğruladığı anlaşılmaktadır. 11-15. numuneler deneysel dizaynın kontrol grubunda olup aynı deneysel parametrelerde üretilmişlerdir. Bu numunelerin benzer korozyon özellikleri sergilemesi beklenir. Şekil 4.103. ve 4.105. ile verilen 11-14. numunelerin Nyquist ve Bode grafiklerine bakıldığında beklendiği gibi oldukça benzer sonuçlar elde edilmiştir.



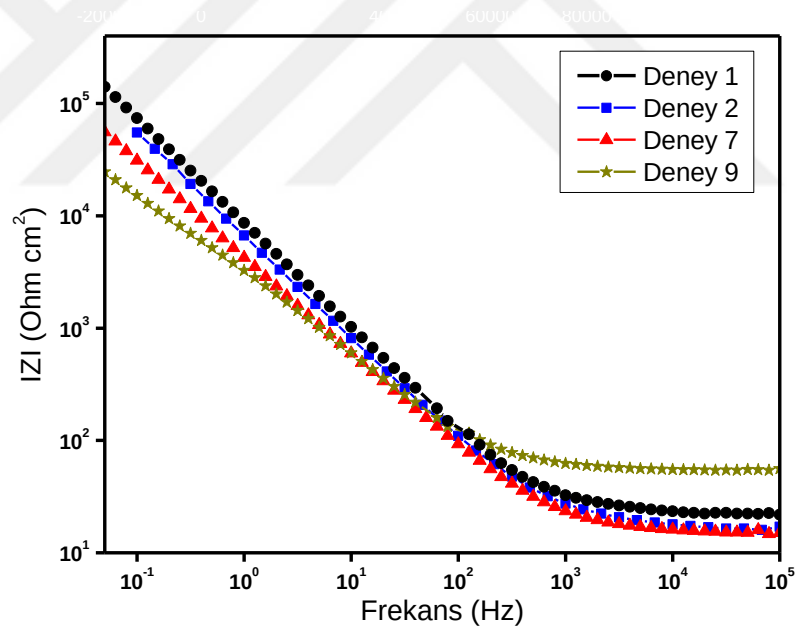
Şekil 4.101. Deneyler 2, 7 ve 9 ile üretilen kaplamaların Nyquist grafikleri



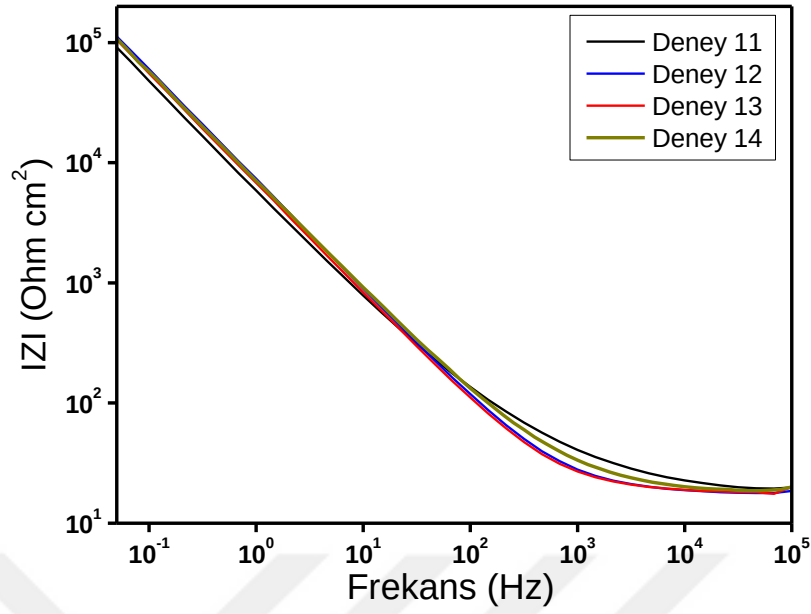
Şekil 4.102. Deneyler 1, 6 ve 10 ile üretilen kaplamaların Nyquist grafikleri



Şekil 4.103. Deneyler 11-14 ile üretilen kaplamaların Nyquist grafikleri



Şekil 4.104. Deneyler 1, 2, 7 ve 9 ile üretilen kaplamaların Bode grafikleri



Şekil 4.105. Deneyler 11-14 ile üretilen kaplamaların Bode grafikleri

EIS analizleri ZView yazılımı ile modellenmiş ve eşdeğer devre elemanları hesaplanmıştır. ZView modellemesinde kullanılan eşdeğer devre Şekil 4.101.' de (iç kısım) verilmiştir. EIS sonuçlarına uygulanan ZView modellemesi ile hesaplanan eşdeğer devre değerleri Çizelge 4.36.' da verilmiştir. Devredeki R_s çözelti direncini, R_{ct} yüzeydeki porlu yapıyı temsil eden yük transfer direncini, R_p ise polarizasyon yani porlu yapının altındaki koruyucu hidroksiapatit kaplamanın direncini temsil etmektedir (Drevet ve ark., 2012). CPE sabit faz elemanı olup, kaplamanın ideal olmayan kapasitif etkisini temsil etmektedir (Qui ve ark., 2011). CPE_1 kaplamanın porlu yüzeyinin CPE_2 ise porlu yapının altındaki hidroksiapatit kaplamanın kapasitif özelliklerini temsil etmektedir. Yüzeydeki porlar, kaplamanın sızdırması gibi çeşitli nedenlerden dolayı kaplamaların kapasitif özellikleri idealden sapma göstermektedir (Jamesh ve ark., 2012). R_p değerlerine bakıldığında Nyquist ve Bode grafiklerinden korozyon direnci iyi olarak belirlenen numunelerin $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ seviyelerinde yüksek korozyon direncine sahip olduğu görülmektedir.

Nyquist ve Bode grafiklerine göre zayıf korozyon direnci sergileyen 2 ve 9. numunelerin R_p değerleri de 10^4 - $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ seviyelerindedir. RSM modeli ile optimize edilen dönüşümlü voltametri parametrelerinde üretilen 16. numune $7.5 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ direnç değeri ile diğer numunelere göre en yüksek korozyon direnci sergileyerek RSM

model çalışmasını doğrulamıştır. R_s değerleri tüm numunelerde korozyon sıvısı için beklenen şekilde küçük bir direnç değeri olan $10^1 \Omega \text{ cm}^2$ seviyelerindedir. Hesaplanan eşdeğer devre elemanlarının değerleri ZView modellemesinin başarılı olduğunu göstermektedir.

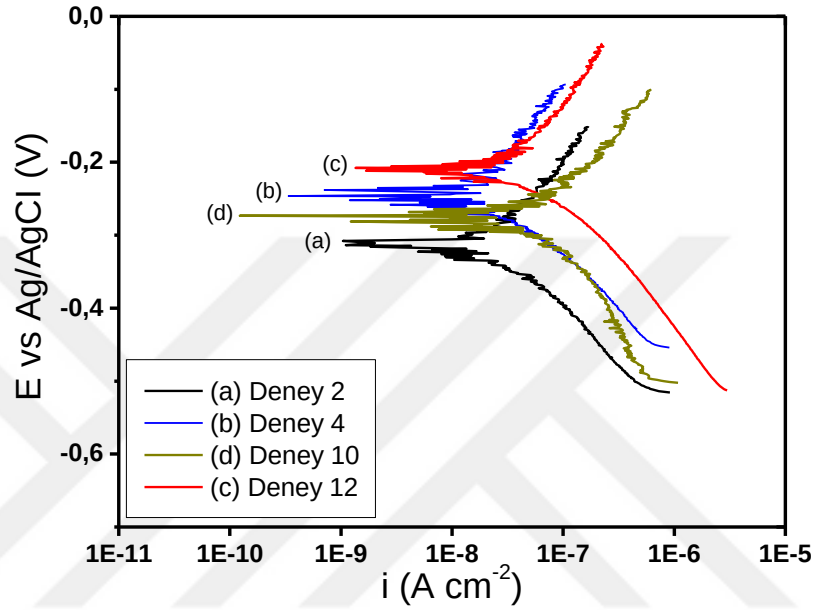
Çizelge 4.36. ZView eşdeğer devre parametreleri

Deney	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_1	CPE_{1-n}	CPE_2	CPE_{2-n}	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
1	22.01	18.58	8.6803E-6	0.9334	1.2162E-5	0.9216	3.5781E6
2	16.4	23.27	1.2111E-5	0.9163	1.5782E-5	0.9044	1.749E6
3	94.14	4701	2.8391E-5	0.4491	1.0447E-4	0.5376	2.845E4
4	17.32	95.07	1.8344E-5	0.9116	7.7342E-6	0.8955	2.1706E6
5	15.58	85.28	1.7308E-5	0.9029	9.6398E-6	0.8860	1.2941E6
6	17.61	31.72	1.2425E-5	0.9304	1.4923E-5	0.9197	1.7184E6
7	15.25	49.88	3.2786E-5	0.8617	1.5288E-5	0.8413	1.4129E6
8	22.32	30.1	9.636E-6	0.9191	1.4314E-5	0.9126	4.844E6
9	47.68	8.86	4.2987E-5	0.5395	4.4454E-5	0.8243	2.74E5
10	18.08	172.2	1.9546E-5	0.8884	8.9189E-6	0.8852	1.2081E6
11	20.07	81.0	1.3791E-5	0.8690	1.854E-5	0.8890	1.3247E6
12	18.06	50.26	1.5657E-5	0.9180	9.8586E-6	0.9003	1.4478E6
13	18.39	56.79	1.7969E-5	0.9170	9.4609E-6	0.8996	1.707E6
14	18.99	67.91	1.433E-5	0.8979	1.238E-5	0.8890	1.8689E6
15	18.71	604.1	2.8925E-5	0.9287	3.7648E-6	0.9514	1.2889E6
16*	19.55	66.07	2.0367E-5	0.8769	2.0367E-5	0.8768	7.5343E6

4.5.9. Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Üretilen Kaplamaların Potansiyodinamik Polarizasyon (TAFEL) Analizleri

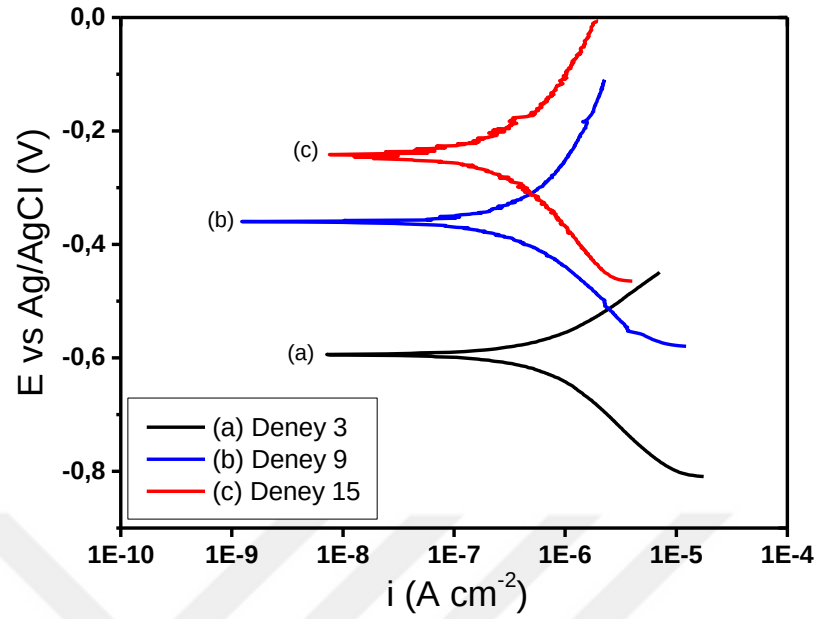
Numunelerin OCP ve EIS analizlerinin ardından PARSTAT 4000 galvanostat/potansiyostat cihazı ile potansiyodinamik polarizasyon analizleri yapılmıştır. Analizler 0.5 mV/s tarama hızı ile açık devre potansiyelinin +250 mV ile -250 mV aralığında gerçekleştirilmiştir. TAFEL analizlerinden elde edilen korozyon potansiyeli (E_{corr}) değeri malzemenin korozyon ortamındaki aktif-pasif davranışı ve kararlılığı hakkında bilgi veren bir parametredir (Qui ve ark., 2011). Daha pozitif E_{corr} değerleri korozyon ortamında daha pasif bir davranışı göstermekte ve numunenin bariyer özelliğinin iyi olduğuna işaret etmektedir (Gopi ve ark., 2013). Polarizasyon

analizlerinden elde edilen E_{corr} değerleri oluşturulan üç RSM modelinden birinde çıktı parametresi olarak kullanılmıştır. Çeşitli numunelere ait Tafel eğrileri Şekil 4.106. ve 4.107.' de verilmiştir. Tüm numunelere ait E_{corr} değerleri Çizelge 4.31.' de gösterilmektedir. Deney 2, 4 ve 10 - 15 ile üretilen numunelerin nispeten daha pozitif E_{corr} değerleri daha üstün bir korozyon dayanımına işaret etmektedir.



Şekil 4.106. Deneyler 2, 4, 10 ve 12 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Tafel eğrileri

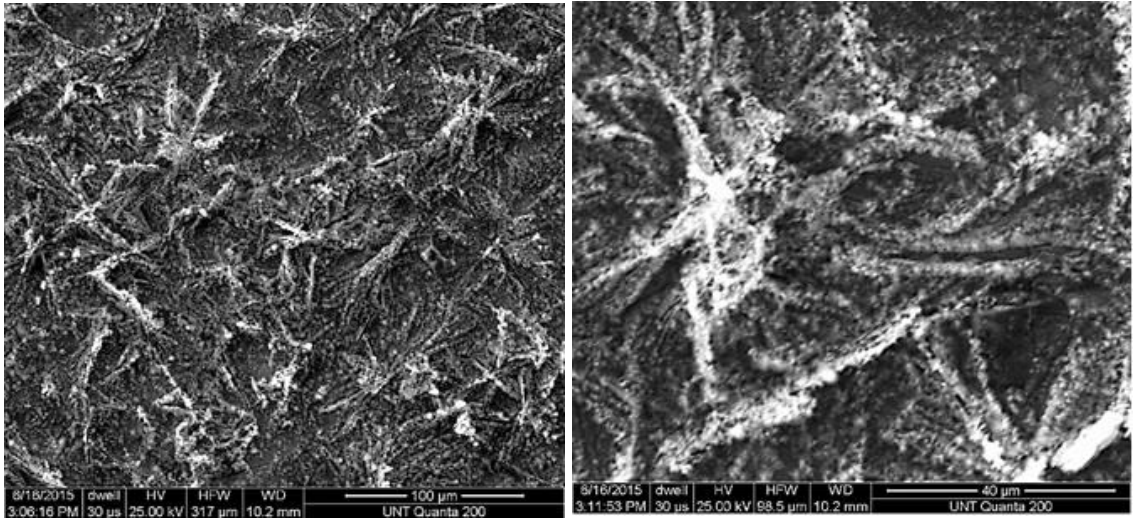
11-15. deneylerle üretilen numuneler deneysel dizaynın kontrol kısmında olup aynı dönüşümlü voltametri parametrelerine sahiptir. Ayrıca bu numunelerin üretim parametreleri RSM modeli ile optimize edilen parametrelere oldukça yakın değerlerdedir. Tarama hızı optimize değerle neredeyse aynı olup, E_1 ve E_2 değerlerinde optimize değerlerden oldukça küçük farklar vardır. Bu nedenle bu kaplamalardan diğerlerine kıyasla daha pozitif ve birbirine yakın E_{corr} değerlerinin görülmesi beklenmektedir. Çizelge 4.31. ve Şekillerde görüldüğü gibi bu numunelerin E_{corr} değerleri beklenen şekilde oldukça pozitif olup -0.2 V civarındadır. EIS analizlerinden ve OCP değerlerinden korozyon direnci zayıf olarak belirlenen 3 nolu numunenin E_{corr} değeri Şekil 4.107.' de görüldüğü gibi oldukça negatiftir. Genel olarak Tafel analizi ile incelenen korozyon özelliklerinin EIS analizi ile elde edilen sonuçları doğrular nitelikte olduğu görülmektedir.



Şekil 4.107. Deneyler 3, 9 ve 15 ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların Tafel eğrileri

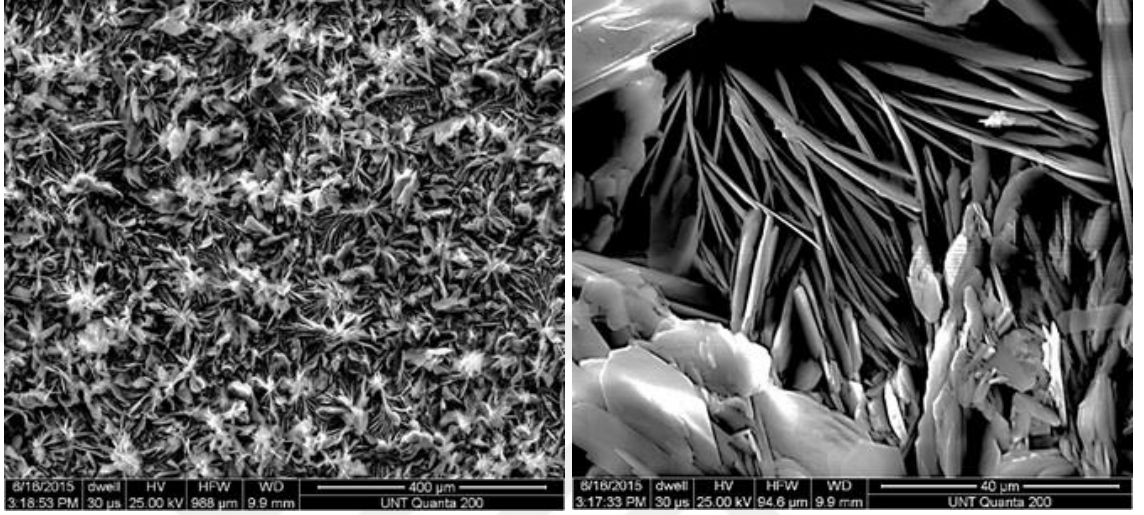
4.5.10. Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların SEM Analizleri

Farklı dönüşümlü voltametri parametreleri ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların fiziksel yapısı SEM analizi ile incelenmiştir. Kaplamaların korozyon dayanıklılığı yüzey morfolojisi yani malzemenin sıvı ile temas eden kısmının özelliklerine doğrudan bağlıdır.



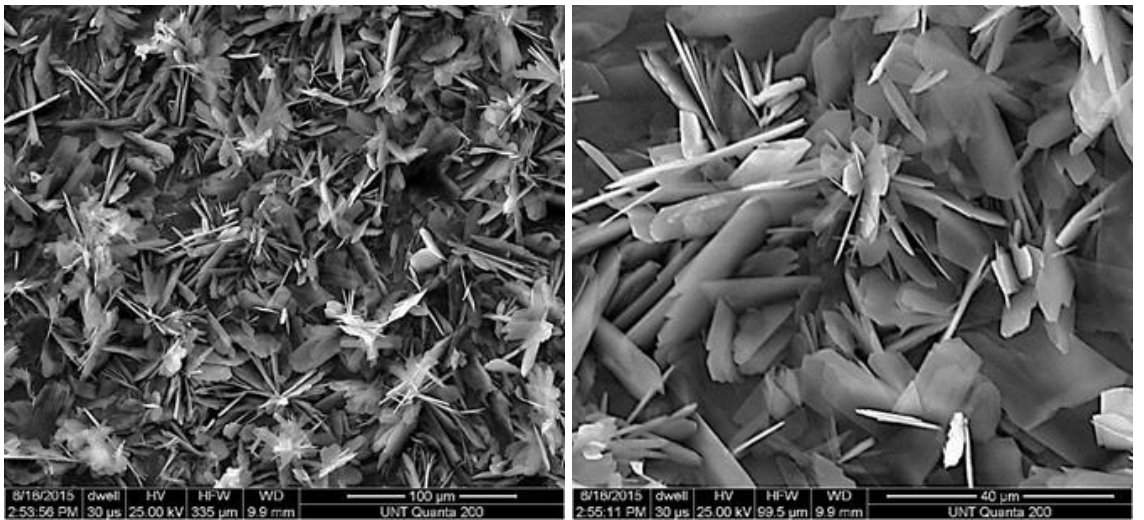
Şekil 4.108. Deney 3 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

Düzgün yerleşmiş sıkı paketli hidroksiapatit kristalleri metalik biyomalzemenin korozyon direncini arttırmaktadır. Şekiller 4.108. - 4.112.' de 3, 6, 8, 12 ve optimize şartlarda üretilen numunelerin SEM analiz görüntüleri verilmektedir.



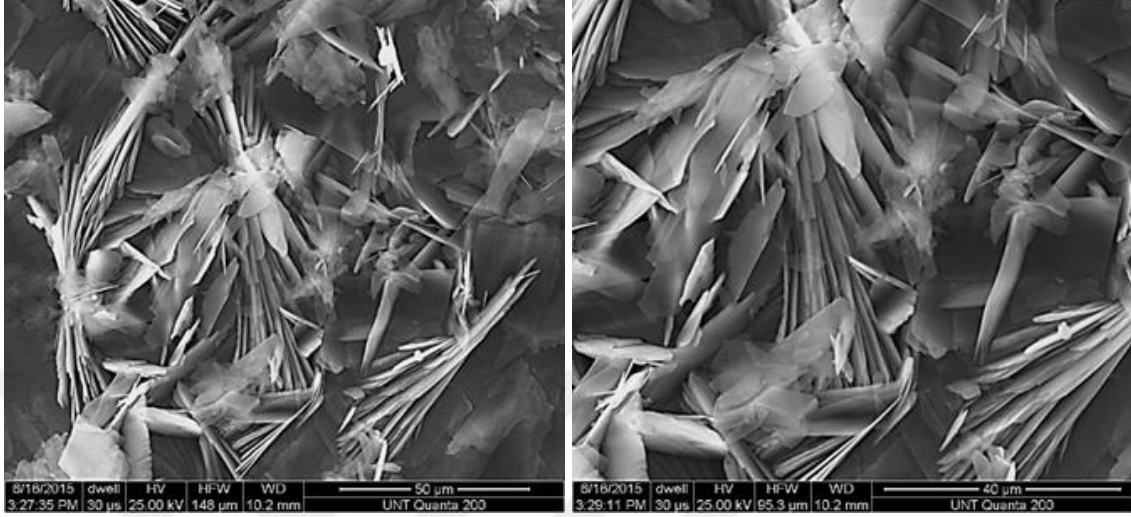
Şekil 4.109. Deney 6 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

Önceki analizlerde iyi korozyon direncine sahip olduğu görülen 6, 8, 12 ve optimize şartlarda üretilen numunenin yüzeyinde sıkı yerleşmiş levhasal hidroksiapatit kristalleri görülmektedir. EIS ve Tafel analiz sonuçları 3. numunenin nispeten zayıf bir korozyon direncine sahip olduğunu göstermiştir.



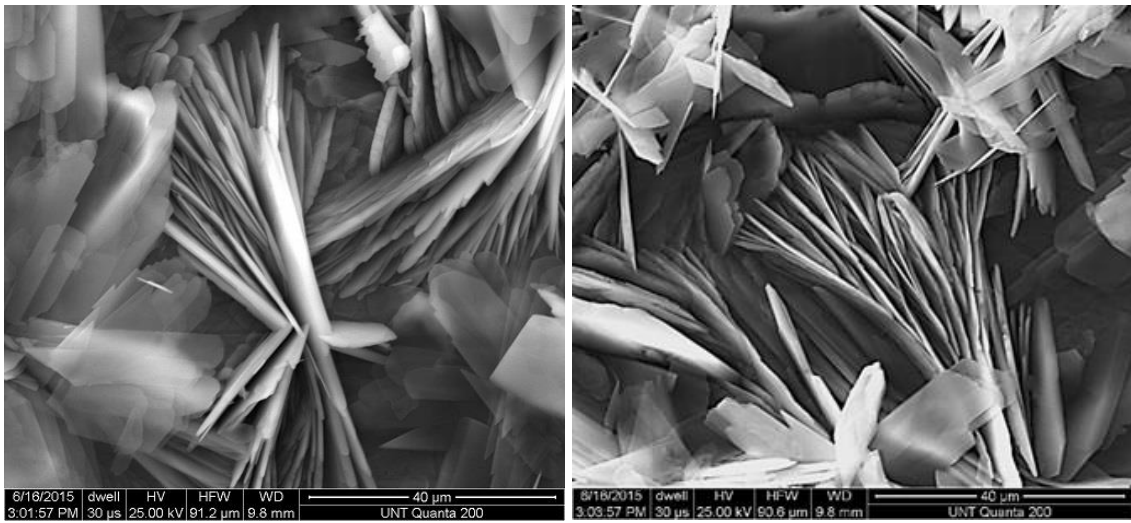
Şekil 4.110. Deney 8 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

Şekil 4.108.' de görüldüğü gibi bu numunenin yüzeyindeki hidroksiapatit oluşumu oldukça zayıftır. 6. ve 8. numunelerin de beklenen şekilde yüzey morfolojileri oldukça düzgündür.



Şekil 4.111. Deney 12 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

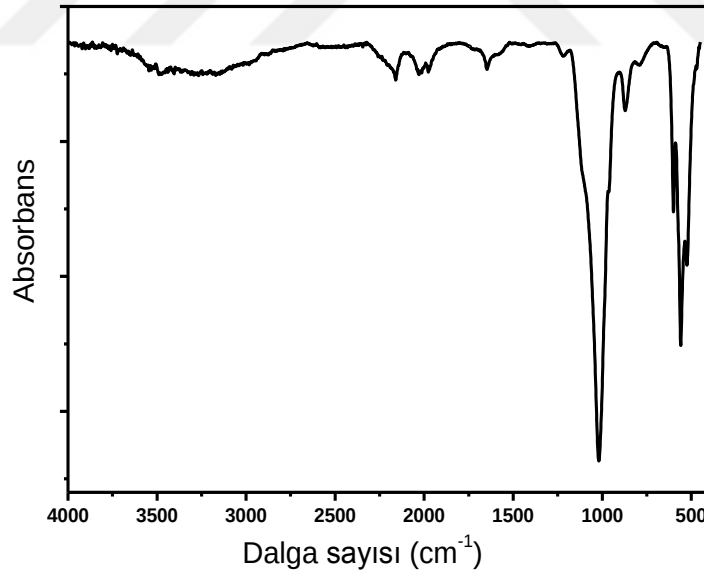
Şekil 4.111.' de görüldüğü gibi optimize parametrelere oldukça yakın değerlerde üretilen 12. numunenin kristal yapısı oldukça düzgündür. Şekil 4.112.' de optimize şartlarda üretilen kaplamanın görüntüsü verilmektedir. Şekilde implant yüzeyinde birbirine paralel levhasal sıkı paketlenmiş hidroksiapatit kristal yapısı RSM modeli optimizasyonunun başarılı olduğunu göstermektedir.



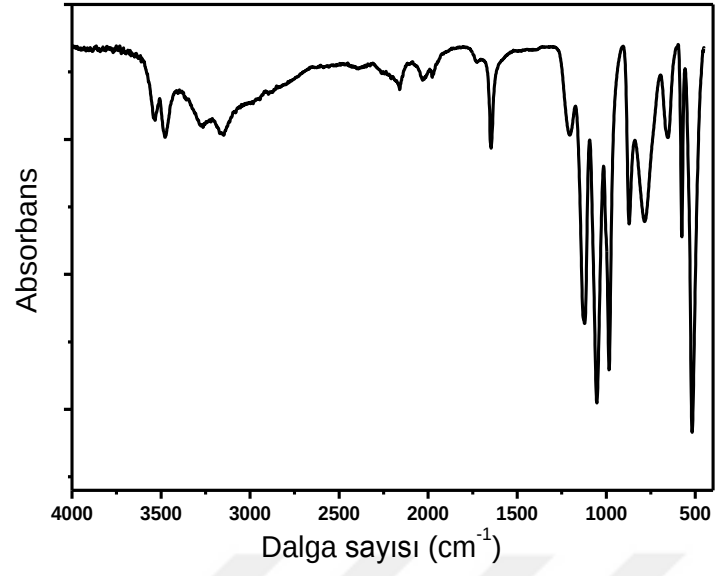
Şekil 4.112. Optimize şartlarda üretilen hidroksiapatit kaplamanın SEM görüntüleri

4.5.11. Dönüşümlü Voltametri Tekniği ile Üretilen Hidroksiapatit Kaplamaların FTIR Analizleri

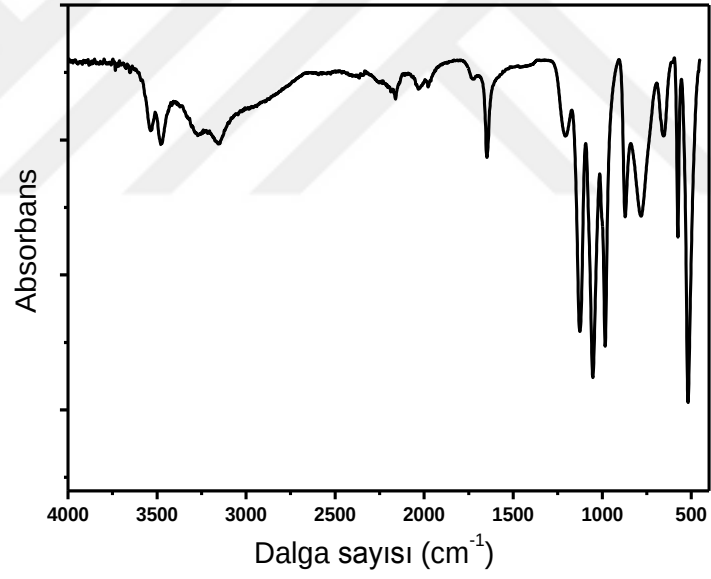
Farklı dönüşümlü voltametri parametrelerinde üretilen hidroksiapatit kaplamaların kimyasal yapısı FTIR ile incelenmiştir. Şekiller 4.113. - 4.118.' de deney 1, 6, 10, 15 ve optimize şartlarda üretilen numuneye ait FTIR sonuçları gösterilmektedir. Hidroksiapatit kaplamalarda $900-1200\text{ cm}^{-1}$ spektral aralıkta P-O bağlarına ait simetrik ve asimetrik gerilme pikleri gözlenmiştir (Shirkhanzadeh, 1998). 1016 cm^{-1} de hidroksiapatit için karakteristik PO_4^{3-} piki tüm numunelerde görülmektedir (Gopi ve ark., 2013). Ayrıca $520-605\text{ cm}^{-1}$ de PO_4^{3-} asimetrik bükülme pikleri gözlenmiştir (Shirkhanzadeh, 1998). 558 cm^{-1} de görülen pikler hidroksiapatit içerisindeki fosfat gruplarına aittir. 1 ve 15 nolu numunelerin korozyon direnci özellikleri 6 ve 10 nolu numunelere göre kısmen daha yüksektir. Bu numunelerin FTIR grafiklerindeki pikler de nispeten daha keskindir. Optimize edilmiş dönüşümlü voltametri tekniği ile üretilen numunenin diğer kaplamalara kıyasla daha keskin FTIR pikleri SEM analizinde de görüldüğü gibi daha iyi kristallenmeye işaret etmektedir.



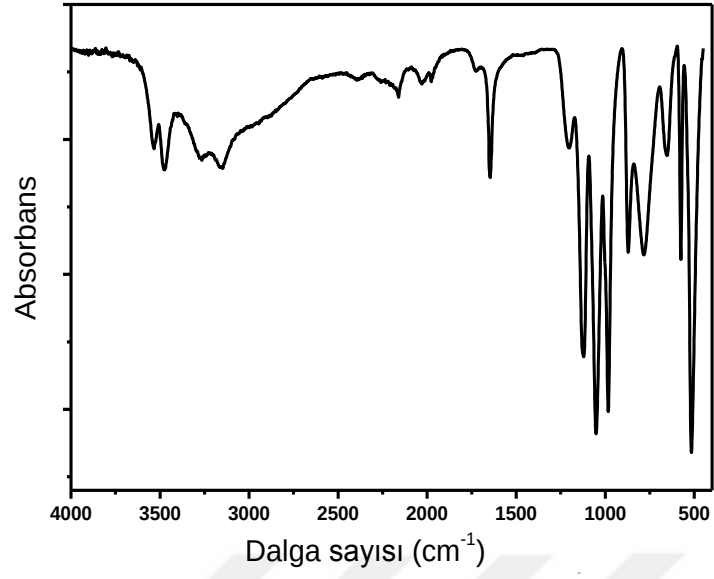
Şekil 4.113. Deney 1 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği



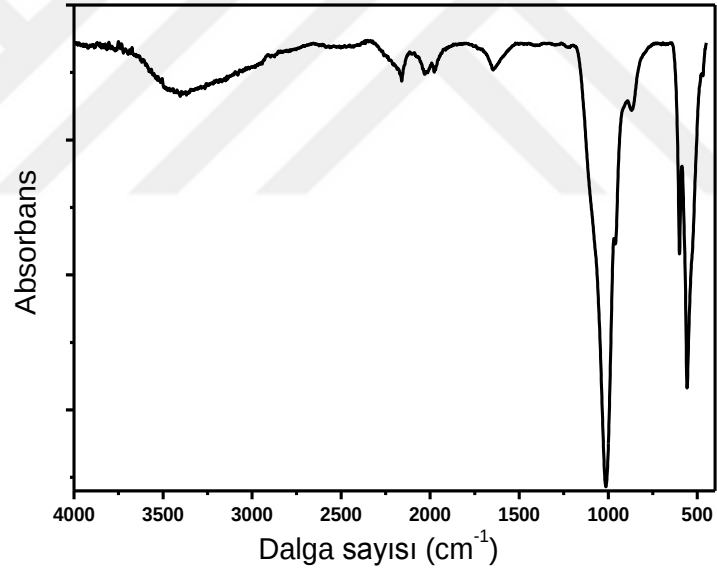
Şekil 4 114. Deney 6 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği



Şekil 4.115. Deney 10 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği



Şekil 4.116. Deney 15 ile üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği



Şekil 4.117. Optimize şartlarda üretilen hidroksiapatit kaplamanın FTIR grafiği

4.6. Farklı pH, Potansiyel ve Süre Parametrelerinin Yapay Sinir Ağları (ANN) ile Modellenmesi

Farklı deney parametrelerinde üretilen hidroksiapatit kaplamaların korozyon özellikleri RSM yönteminin yanı sıra yapay zeka uygulamalarından biri olan ANN ile modellenerek incelenmiştir. Modellemeler NeuroSolutions 5.03 yazılımı kullanılarak

yapılmıştır. ANN çalışması sırasında farklı sinir ağı modelleri, farklı öğrenme kuralları farklı işlemci sayıları ile denenmiş, deneysel sonuçlara en yakın değerleri üreten ANN modelleri araştırılmıştır.

4.6.1. ANN Modeli için Girdi ve Çıktı Verilerinin Oluşturulması

Bu kısımda Bölüm 4.3.' de incelenen farklı elektrolit pH değeri, uygulanan potansiyel ve süre değerlerinin denendiği deneysel çalışmaya ait verilerin ANN ile modellenmesi yapılmıştır. Deneysel çalışmada farklı pH, potansiyel ve süre parametrelerinde 21 hidroksiapatit kaplama üretilmiş ve SBF içerisinde korozyon testleri ile kaplamaların E_{corr} değerleri ölçülmüştür. Çizelge 4.37.' de gösterildiği şekilde ANN modelinde üç farklı deney parametresi girdi değeri olarak, E_{corr} değerleri ise çıktı değeri olarak alınmıştır.

Çizelge 4.37. ANN modelinde kullanılan deneysel girdi ve çıktı verileri

Deney	pH (Girdi 1)	Potansiyel (Girdi 2)	Süre (Girdi 3)	E_{corr} (Çıktı)
1	4.00	-1.30	20.00	-0.711
2	5.00	-1.30	20.00	-0.727
3	4.00	-1.80	20.00	-0.511
4	5.00	-1.80	20.00	-0.404
5	4.00	-1.30	60.00	-0.470
6	5.00	-1.30	60.00	-0.735
7	4.00	-1.80	60.00	-0.649
8	5.00	-1.80	60.00	-0.668
9	3.66	-1.55	40.00	-0.608
10	5.34	-1.55	40.00	-0.621
11	4.50	-1.13	40.00	-0.714
12	4.50	-1.97	40.00	-0.580
13	4.50	-1.55	6.36	-0.666
14	4.50	-1.55	73.64	-0.645
15	4.50	-1.55	40.00	-0.632
16	4.50	-1.55	40.00	-0.678
17	4.50	-1.55	40.00	-0.699
18	4.50	-1.55	40.00	-0.724
19	4.50	-1.55	40.00	-0.722
20	4.50	-1.55	40.00	-0.688
21	5.00	-1.80	20.00	-0.414

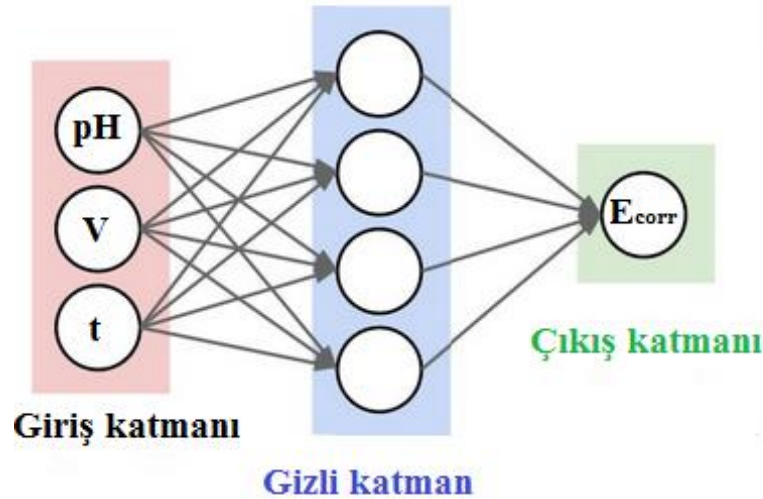
4.6.2. ANN Modeli Parametreleri

NeuroSolutions yazılımında kullanılan Bölüm 3.9.2.' de açıklanan farklı yapay sinir

topolojilerinden MLP, Generalized Feed Forward, Modular Neural Network, PCA, RBF modelleri aynı şartlarda (gizli katman sayısı: 1, işlemci terim sayısı: 4, öğrenme kuralı: Levenberg-Marquart, aktivasyon fonksiyonu: Tanh, vb.) denenerek deneysel verilere en uygun model aranmıştır. İncelenen modeller içerisinde en kararlı modelin MLP olduğu görülmüş ve çalışmalar bu model üzerine gerçekleştirilmiştir.

Gizli katman ve çıkış katmanında transfer fonksiyonu olarak TanhAyon, SigmoidAyon, Lineer TanhAyon ve Lineer SigmoidAyon denenmiş, en uygun fonksiyonun TanhAyon (hiperbolik tanjant) olduğu tespit edilmiştir.

İncelenen MLP modelinde farklı işlemci terim sayısı, farklı öğrenme kuralları, farklı aktivasyon fonksiyonları denenmiştir. İşlemci terim sayısının artırılmasıyla modelin deneysel verileri tahmin yeteneğinin arttığı görülmüştür. Ancak daha fazla işlemci sayısı daha fazla model terimi içerdiğinden model boyutu artmaktadır. İşlemci sayısı 4 iken ANN modelinin deneysel verileri tahmin yeteneği oldukça yüksek iken işlemci sayısı 2 olduğunda tahmin yeteneği kabul edilebilir seviyelere düşmektedir. Şekil 4.118.' de ANN modeli şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 4.118. ANN yazılımında kullanılan modelin şematik gösterimi

Veri paketinin boyutu ve oluşturulacak modelin boyutu dikkate alındığında bir gizli katman yeterli görülmüştür. Öğrenme kuralı olarak Momentum, Levenberg-Marquart, Conjugate Gradient, Quickprop, DeltaBarDelta seçenekleri denenmiştir. En

başarılı sonuç veren öğrenme kurallarından Levenberg-Marquart ve Conjugate Gradient kullanılan modeller farklı işlemci sayıları ile tekrar incelenmiştir. Deneme çalışmalarının sonuçlarına göre işlemci terim sayısı 4 ve öğrenme kuralı olarak Levenberg-Marquart kullanılan model en başarılı modeldir. Bu sonuç elektrodpozisyon deneyleri için yapılan önceki ANN çalışmalarıyla uyumludur (Özdemir, 2010). İdeal ANN model parametreleri Çizelge 4.38’ de verilmiştir.

Çizelge 4.38. ANN model parametreleri

Topoloji	İşlemci Terim S.	Öğrenme kuralı	Transfer Fonksiyonu	Gizli Katman S.
MLP	4	Levenberg M.	Tanh	1

Veri paketinin küçük boyutlu olmasından dolayı, ANN modelinin eğitim (train) ve test çalışmalarında birini dışarda bırakma (leave one out) stratejisi uygulanmıştır. Veri setindeki 20 örnek modelin eğitimi için kullanılırken 1 örnek test için ayrılmıştır. Bütün örneklerin test için kullanıldığı 21 ayrı eğitim-test paketi oluşturulmuştur. Her bir veri paketi için ayrı bir ANN modeli oluşturulmuş ve test sonuçlarına göre istatistiksel olarak en başarılı model kullanılarak deneysel parametrelerin hidroksiapatit kaplamanın korozyon özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. ANN modellerinin öğrenme süreci (training) 10000 iterasyondan sonra modelde artık daha fazla gelişmenin olmadığında durdurulmuştur.

4.6.3. ANN Modellerine Ait Sonuçlar

Birini dışarda bırakma yöntemiyle 21 farklı eğitim-test seti ile ANN modelleri oluşturulmuştur. ANN modellerinin eğitim ve test seti için istatistiksel başarısı Çizelge 4.39’ da gösterilmektedir. Ayrıca ANN modellerinin test verilerinin deneysel sonuçlarla karşılaştırılmasında Çizelge 4. 39’ da gösterilmiştir.

Bölüm 3.11.3.’ de detaylı açıklanan ANN istatistiklerinden olan MSE karesel ortalama hata olup model verileri ile istenen çıktı değerleri arasındaki farkı gösterir. NMSE ise normalize edilmiş karesel ortalama hata yani normalize MSE değeridir. Korelasyon katsayısı r , $[-1, +1]$ arasında değer alır ve model verilerinin gerçek verilere pozitif veya negatif yöndeki lineer uyumunu gösterir. % hata, model ve gerçek veriler arasındaki farkın yüzdelik gösterimidir. 21 ayrı öğrenme-test döngüsünün ortalamasına

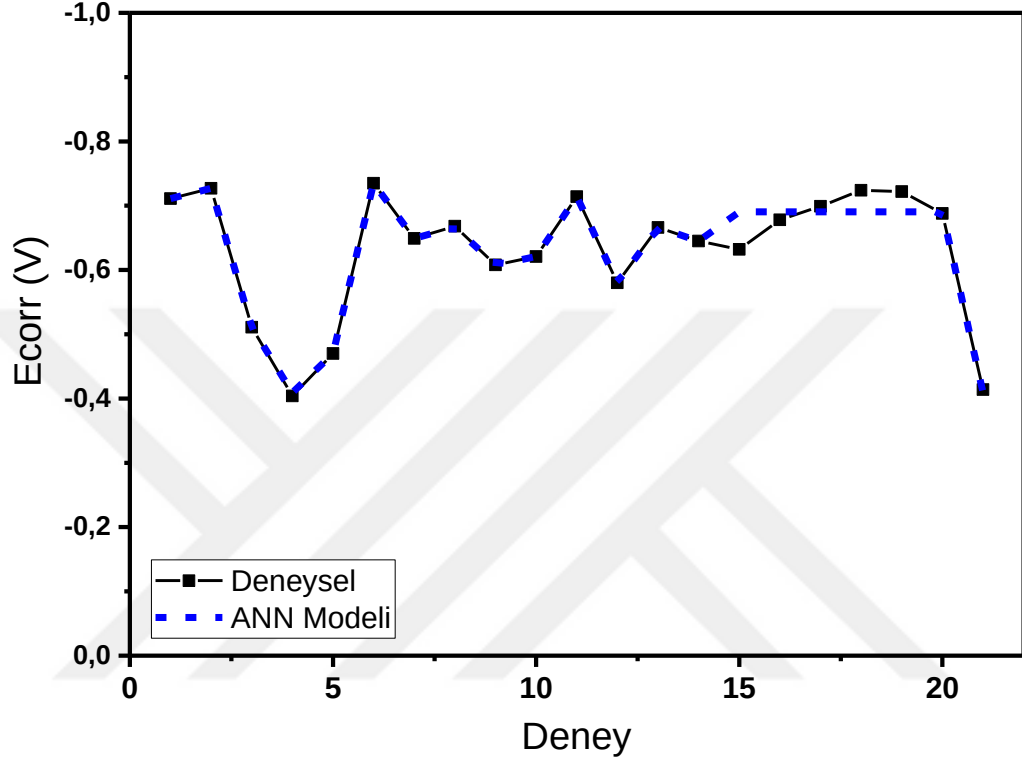
göre 0.98497 r değeri ve 0.00861 NMSE değeri ile deneysel sürecin ANN ile modellenebileceği görülmüştür. Çizelgedeki sonuçlara göre test verisinin tahmininde 14.model en başarılı model olarak öne çıkmaktadır. Bu model ile deneysel olarak ölçülen -0.668 V olan E_{corr} değeri -0.667 olarak hesaplanmıştır. Hata değerleri olan MSE ve NMSE değerleri oldukça düşüktür. Korelasyon katsayısı 0.98564 modelin deneysel sonuçları üretmedeki başarısını göstermektedir.

Çizelge 4.39. Eğitim ve test paketleri için ANN modellerinin istatistiksel sonuçları

Model	Eğitim				Test		Test verisi	
	NMSE	MSE	r	%	NMSE	%	Deneysel E_{corr}	ANN Modeli
1	0.00853	0.03703	0.98131	1.08347	0.00296	2.41546	-0.414	-0.404
2	0.00860	0.02874	0.98552	1.18471	0.00027	0.43604	-0.688	-0.691
3	0.00685	0.02350	0.98818	0.98931	0.04225	5.23546	-0.722	-0.684
4	0.00662	0.02275	0.98856	0.97864	0.04779	5.55249	-0.724	-0.684
5	0.00898	0.03025	0.98476	1.40116	0.00308	1.45923	-0.699	-0.689
6	0.00833	0.02770	0.98605	1.09904	0.00665	2.21239	-0.678	-0.693
7	0.00254	0.00834	0.99582	0.71449	0.14573	11.1076	-0.632	-0.702
8	0.00861	0.02834	0.98573	1.20573	0.16942	11.7350	-0.645	-0.721
9	0.00861	0.02848	0.98565	1.20573	1.05559	28.3680	-0.666	-0.477
10	0.00860	0.02871	0.98554	1.21362	0.08476	9.23061	-0.580	-0.527
11	0.00861	0.02933	0.98523	1.20573	0.00249	1.28399	-0.714	-0.723
12	0.00861	0.02833	0.98573	1.20573	0.16289	11.9513	-0.621	-0.547
13	0.00860	0.02839	0.98570	1.20573	0.88529	28.4575	-0.608	-0.435
14	0.00861	0.02850	0.98564	1.20573	0.00007	0.22644	-0.668	-0.667
15	0.01493	0.04920	0.97510	1.87970	0.16745	11.5945	-0.649	-0.574
16	0.00904	0.02995	0.98491	1.20573	0.02360	3.75086	-0.735	-0.707
17	0.00880	0.03343	0.98314	1.35224	1.47188	47.4673	-0.470	-0.693
18	0.00907	0.03818	0.98072	1.08347	0.00314	2.47525	-0.404	-0.414
19	0.00861	0.30590	0.98459	1.20573	1.41087	42.7443	-0.511	-0.729
20	0.01069	0.03687	0.98140	1.75900	0.00411	1.62123	-0.727	-0.739
21	0.00861	0.02925	0.98526	1.20573	0.00042	0.52832	-0.711	-0.715
Ort	0.00859	0.04291	0.98497	1.21859	0.27099	10.94539		

En başarılı model olan Model 14 ile üretilen veriler deneysel verilerle birlikte Şekil 4.119.' da grafiksel olarak gösterilmiştir. Grafikte ANN modelinin deneysel sonuçlara mükemmel derecede uyumlu olduğu görülmektedir. Girdi verilerinin

tamamen aynı olduğu 15-20 deneyleri için beklendiği şekilde model verileri eşit değerler aldığından dolayı bu deneylerde model ve deneysel sonuçlar arasında farklılık görülmektedir. Bu farklılık modeldeki hatadan değil deneysel verilerdeki hafif sapmadan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.119. Deneysel ve ANN modeline göre E_{corr} değerleri

4.6.4. ANN Modellerinin Formülasyonu

En iyi test performansına sahip ANN modeli için NeuroSolutions programının çalışması durdurulduktan sonra Formula Generator yazılımı kullanılarak Excel formatında modelin formülasyonu yapılmıştır. ANN modeli ile E_{corr} değerlerinin girdi parametreleri cinsinden formül gösterimi şu şekildedir:

$$F_1 = (pH) * (0.8628) + (E) * (-0.2084) + (t) * (-0.0456) + (-3.2154) \quad (4.21)$$

$$F_2 = (pH) * (0.8201) + (E) * (0.6617) + (t) * (-0.0066) + (-2.4785) \quad (4.22)$$

$$F_3 = (pH) * (0.1394) + (E) * (4.7512) + (t) * (-0.0390) + (7.6635) \quad (4.23)$$

$$F_4 = (pH) * (-1.0233) + (E) * (4.2924) + (t) * (0.0090) + (9.3930) \quad (4.24)$$

F_1, F_2, F_3 ve F_4 denklemleri matris şeklinde de ifade edilebilir:

$$\begin{bmatrix} 0.86284 & -0.20844 & -0.04559 \\ 0.82007 & 0.6617 & -0.00658 \\ 0.13936 & 4.75117 & -0.03896 \\ -1.02334 & 4.29238 & 0.00896 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} pH \\ E \\ t \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} -3.21535 \\ -2.47852 \\ 7.66352 \\ 9.39299 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \end{bmatrix} \quad (4.25)$$

$$F = -3.5738 \left(\frac{1}{1+e^{2F_1}} \right) + 0.7472 \left(\frac{1}{1+e^{2F_2}} \right) + 3.3572 \left(\frac{1}{1+e^{2F_3}} \right) - 3.8893 \left(\frac{1}{1+e^{2F_4}} \right) + 2.9035 \quad (4.26)$$

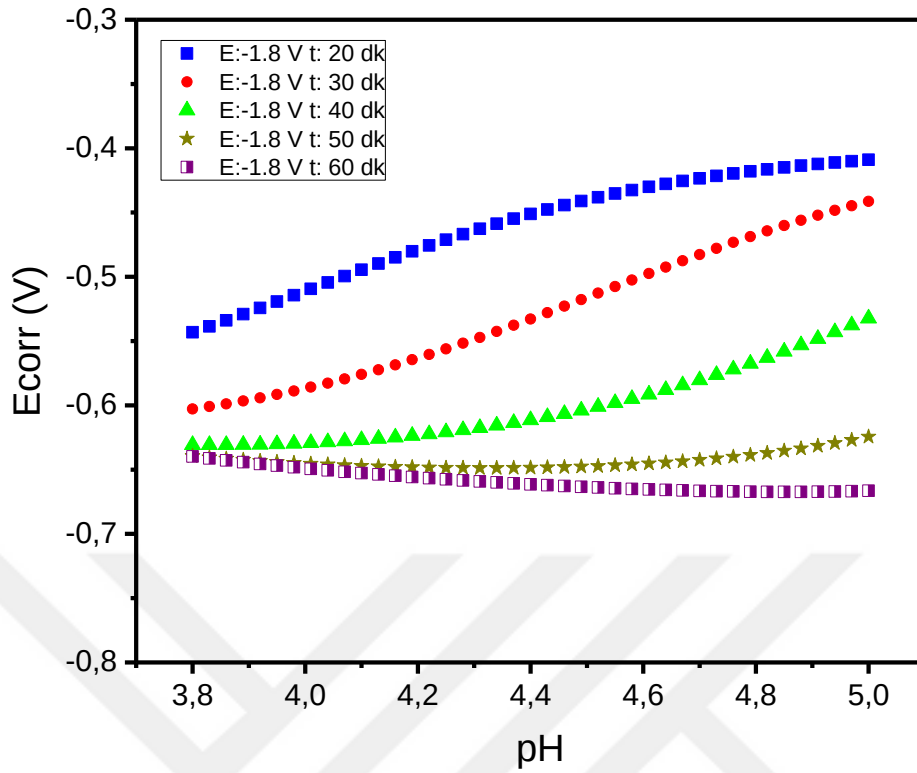
Sonuç olarak Model 1 ile E_{corr} değeri şu formülle hesaplanır:

$$E_{corr} = -0.18389 \left(\frac{2}{1+e^{2F}} \right) - 0.38561 \quad (4.27)$$

Formüllerdeki pH elektrolit pH değerini, E uygulanan potansiyel değerini, t depozisyon süresini ve E_{corr} korozyon potansiyelini göstermektedir. Deneysel parametrelere bağlı olarak E_{corr} değerlerinin ANN modeli ile başarılı bir şekilde formüle edildiğinden, sonraki kısımlarda deneysel parametrelerin hidroksiapatit kaplama üzerindeki etkisi bu modele bağlı olarak incelenmiştir.

4.6.5. ANN Modeline göre Elektrolit pH Değerinin Hidroksiapatit Kaplamanın Korozyon Özelliklerine Etkisi

Deneysel parametrelere bağlı olarak E_{corr} değerlerini yüksek uyumluluk ile üreten ANN modeli kullanılarak bağımsız parametrelerin hidroksiapatit kaplamanın korozyon özelliği yani E_{corr} üzerindeki etkisi incelenebilir. Deneysel çalışmalarda uygulanan aralıkta elektrolit pH değerinin farklı kaplama süreleri için ANN modeli ile incelenmesi sonucunda Şekil 4.120. ile gösterilen grafik oluşturulmuştur. Grafik oluşturulurken girdi değerleri olan elektrolit pH değeri 3.8 – 5.0 aralığında, depolama süresi 20-60 dk. aralığında değiştirilmiştir. Uygulanan potansiyel en iyi E_{corr} değerinin elde edildiği -1.8 V değerinde sabit tutulmuştur.



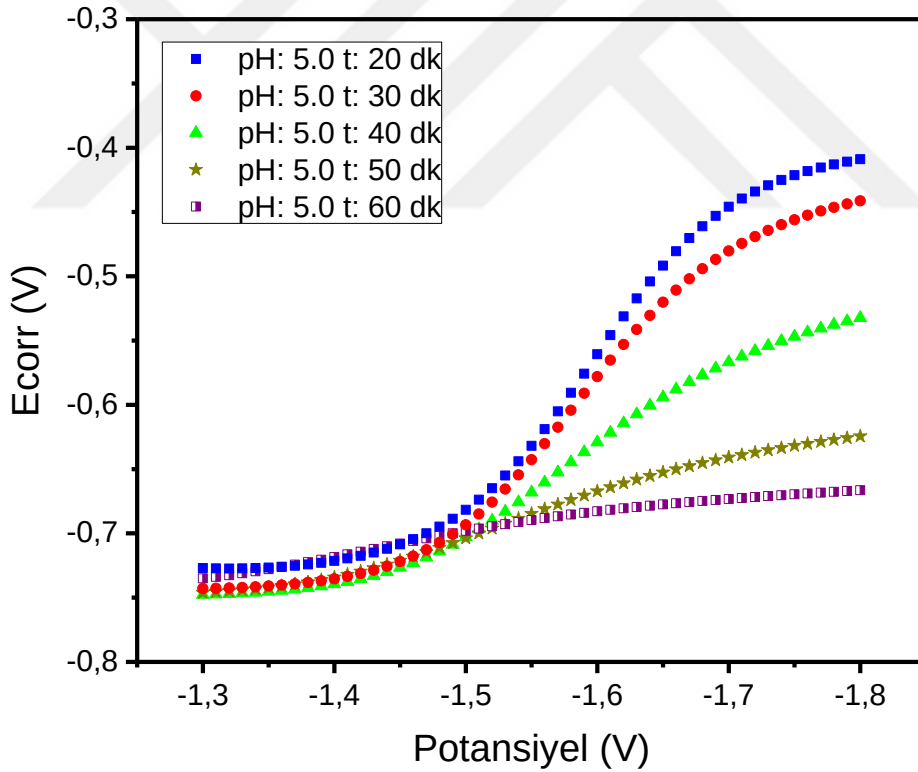
Şekil 4.120. ANN modeline göre pH değeri ve E_{corr} arasındaki ilişki

Grafik incelendiğinde 20-50 dk. depozisyon sürelerinde pH değerinin 3' den 5'e doğru artışının E_{corr} değerlerini arttırarak korozyon direncinde artış oluşturduğu görülmektedir. Bu sonuçlar elektrolit pH değerinin artmasıyla daha sıkı paketli ve yüksek korozyon direncine sahip hidroksiapatit kaplamaların üretildiği daha önceki çalışmalarla uyumludur (Shirkhanzadeh, 1998). En pozitif E_{corr} değerleri 20 dk. depolama süresinde elde edilmektedir. Modele göre depolama süresinin 20 dk' dan 60 dk' ya doğru artışı hidroksiapatit kaplamanın korozyon özelliğini olumsuz etkilemektedir.

ANN modeli özellikle pH=5 civarlarında E_{corr} değerlerinin en yüksek, daha düşük pH değerlerinin ise kaplama kalitesini olumsuz etkilediğini öngörmektedir. Bu durum hidroksiapatit özelliklerine ve deneysel sonuçlarla oldukça uyum içerisindedir. Yüksek potansiyel değeri ile uygulanan 5' den yüksek pH değerlerinde elektrolit sıvısında $Ca(OH)_2$ çökmesi olarak elektrolit dengesini bozduğu ve kaplama kalitesini olumsuz etkilediği bilinmektedir. Grafikten elde edilen sonuç ANN modelinin elektrolit pH değeri açısından deneysel şartlara bağlı olarak hidroksiapatit özelliğinin öngörülmesinin oldukça başarılı olduğu söylenebilir.

4.6.6. ANN Modeline göre Uygulanan Potansiyel Değerinin Hidroksiapatit Kaplamanın Korozyon Özelliklerine Etkisi

Oluşturulan ANN modeli kullanılarak potansiyel değerleri ile hidroksiapatit kaplamanın korozyon özellikleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda uygulanan aralıkta incelenen potansiyel değerlerine ve depozisyon sürelerine bağlı olarak E_{corr} değerlerindeki değişim Şekil 4.121. ile gösterilmektedir. Grafik oluşturulurken girdi değerleri olan uygulanan potansiyel değeri -1.3 V ile -1.8 V aralığında, depozisyon süresi 20 dk. ile 60 dk. aralığında değiştirilmiştir. Elektrolit pH değeri deneysel olarak en iyi E_{corr} değerinin elde edildiği 5.00 değerinde sabit tutulmuştur. Önceki çalışmalar elektrodpozisyonda uygulanan potansiyel değerinin hidroksiapatit kaplama üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermektedir (Zhang ve ark., 2006).



Şekil 4.121. ANN modeline göre potansiyel değeri ve E_{corr} arasındaki ilişki

Elektrodpozisyonda uygulanan potansiyelin E_{corr} değerleri üzerindeki etkisini gösteren Şekil 4.120.' deki grafik incelendiğinde potansiyelin belli bir değerine kadar E_{corr} değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmektedir. E_{corr} değerleri potansiyelin kritik

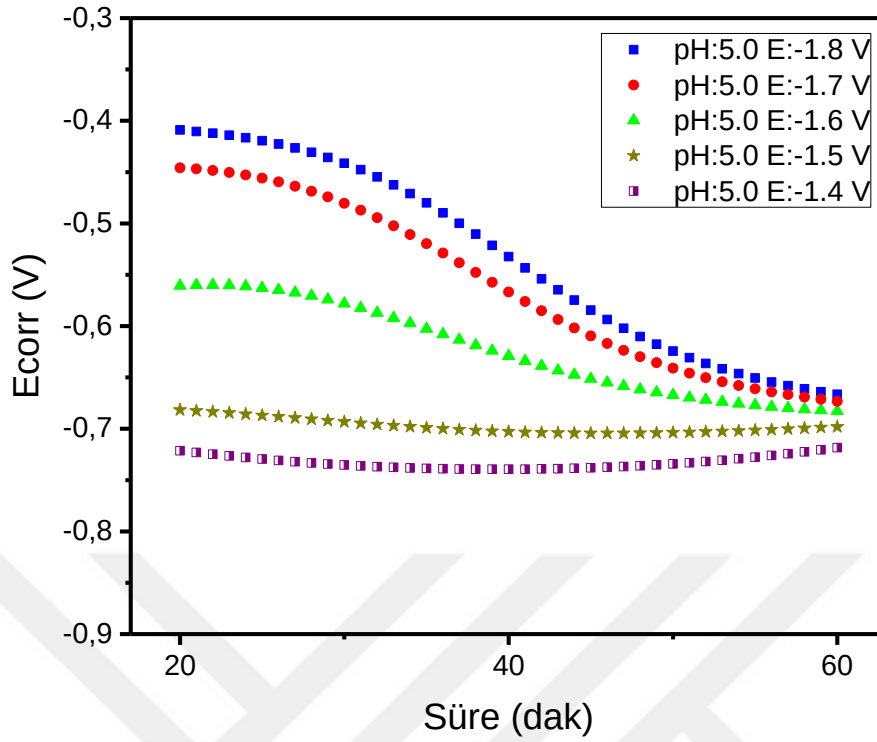
bir değerinden sonra hızlı bir şekilde anodik yöne kaymaktadır. Bu durum önceki çalışmalarda gözlenen uygulanan potansiyelin belli bir aralıkta artışına bağlı kaplama kalitesindeki artış ile uyumludur (Zhang ve ark., 2006).

Bu tez çalışmasında ve diğer deneysel çalışmalardan elektrodpozisyon sürecinde belli bir kritik potansiyel değerinin altında hidroksiapatit oluşumunun gerçekleşmediği bilinmektedir. Bu çalışmalarda kritik potansiyel değeri -1.3 V değerinde olduğu söylenebilir (Yuan ve Golden, 2009). ANN modelinde de potansiyelin -1.3 V değerinden sonraki artışlarının malzemenin korozyon direncini arttırdığı görülmektedir. Bu durum ANN modelinin potansiyel parametresini modellemedeki başarısını göstermektedir. E_{corr} değerlerinde artış potansiyelin belli bir değerinden sonra durmaktadır. Deneysel çalışmada da -1.8 V değerinin en iyi E_{corr} değerleri için uygulanması gereken potansiyel olduğu görülmüştür. Depozisyon süresinin artmasıyla ulaşılabilen en pozitif E_{corr} değerinde azalma olmaktadır. En pozitif korozyon potansiyeli 20 dk. olan depolama süresinde görülmektedir. Bu durum ideal süre olan 20 dk. değerini doğrulamaktadır. Elektrolit içerisindeki iyon miktarına bağlı olarak potansiyelin sonraki artışları kaplama kalitesinde bir artış oluşturmayacaktır. Bu durumda ANN modelinde görülmektedir.

4.6.7. ANN Modeline göre Elektrodpozisyon Süresinin Hidroksiapatit Kaplamanın Korozyon Özelliklerine Etkisi

ANN modeli kullanılarak oluşturulan farklı potansiyel değerlerinde elektrodpozisyon süresi ile hidroksiapatit kaplamanın korozyon özellikleri arasındaki ilişki Şekil 4.122.' de grafiksel olarak gösterilmektedir. Grafik oluşturulurken girdi değerleri olan depozisyon süresi deneysel olarak uygulanan 20-60 dk. aralığında, potansiyel değeri -1.4 ile -1.8 V aralığında incelenmiştir. Elektrolit pH değeri deneysel olarak en iyi E_{corr} değerinin elde edildiği 5.00 değerinde sabit tutulmuştur.

Uygulanan farklı potansiyel değerlerinin farklı depozisyon sürelerine bağlı olarak E_{corr} değerlerindeki değişimi incelendiğinde uygulanan potansiyel değerlerinin -1.8 V' dan -1.4 V değerine doğru azalmasıyla E_{corr} değerlerinin negatif yönde kaydığı gözlenmiştir. Bu durum -1.8 V potansiyel değerinin daha iyi korozyon direncine sahip kaplama üretimi için ideal değer olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 4.122. ANN modeline göre depozisyon süresi ve E_{corr} arasındaki ilişki

Hem RSM hem deneysel sonuçlarda belirlenen 20 dk.'lık ideal süre değerinin ANN modeli ile de doğrulandığı görülmektedir. 20-30 dakikalık süre aralığında E_{corr} değerleri oldukça pozitif olup iyi bir korozyon dayanımına işaret etmektedir. Modelin öngördüğü bu ideal depolama süreleri önceki çalışmalarla uyumludur (Lopez ve ark., 2007). 30 dk.'dan sonra artan süre E_{corr} değerlerinin azalmasına yol açmaktadır. Bölüm 4.3.'de incelenen deneysel çalışmanın sonuçlarına göre özellikle yüksek potansiyel ile birlikte uzun depolama süreleri yığılma şeklinde kaplama oluşumuna yol açarak zayıf korozyon direncini netice vermektedir. Sonuç olarak ANN modelinin elektrodepozisyon süresi parametresini deneysel sonuçlarla uyumlu bir şekilde modellediği görülmektedir.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında elektrodpozisyon yöntemi ile hidroksiapatit kaplanan CoCrMo metalik biyomalzemeler incelenmiştir. Farklı depozisyon parametrelerinin hidroksiapatit kaplanmış biyomalzemelerin fiziksel ve kimyasal yapısına etkisi araştırılmış, korozyon performansı ile deneysel parametreler arasındaki ilişki bilgisayar yazılımı destekli çeşitli modelleme ve yapay zeka uygulamaları ile incelenmiştir. Yapılan başarılı modellemelerin neticesinde deneysel parametreler ile biyomalzeme özellikleri arasındaki bağlantılar tespit edilmiş, daha yüksek korozyon dayanımına sahip biyomalzeme üretimi için deneysel koşullar belirlenerek yüksek performanslı hidroksiapatit kaplamalar üretilmiştir. Aşağıda bu tez çalışmasında gerçekleştirilen farklı çalışmalara ait sonuç ve öneriler değerlendirilmiştir.

5.1. Farklı pH Değerlerinde Hidroksiapatit Üretimini ve COMSOL ile Modelleme Çalışmasının Değerlendirmesi

Bu bölümde farklı elektrolit pH değerleri kullanılarak 8 ayrı hidroksiapatit kaplama üretilmiş ve üretilen kaplamalar korozyon analizleri, morfolojik analizler ve FTIR analizleri ile incelenmiştir. CoCrMo metalik biyomalzemelerin hidroksiapatit ile kaplanmasında elektrolit pH değerinin etkisi incelenmiş ve COMSOL Multiphysics yazılımı ile korozyon analizinin modellenmesi yapılmıştır. Elektrolit pH değerinin 6 değerine doğru arttıkça kaplamaların daha yoğun kristallendiği, yapısal kalitenin ve korozyon direncinin arttığı görülmüştür. Bu çalışmada elektrodpozisyon ile hidroksiapatit kaplanmış biyomalzemeler için ilk kez korozyon analizi olan deneysel EIS sonuçları COMSOL Multiphysics 5.0 yazılımı ile modellenmiştir. Modelleme sonucunda gerçek deneysel verilere oldukça yakın sonuçlar elde edilmiştir.

COMSOL yazılımı EIS analizlerinin modellemesinde kullanılan ZView yazılımına farklı bir alternatif olabilir. Korozyon analizleri ortam şartlarının doğru bir şekilde hazırlanması ve uygulanması açısından zorlukları olan bir analizdir. Korozyon analizinde ortam sıcaklığı, malzeme boyutu gibi korozyon sıvısının türü gibi ortam şartlarına bağlı olarak çok farklı sonuçlar elde edilebilmektedir. Bu açıdan, korozyon analizlerinin modellenmesi yapılması zor olan farklı ortam şartları için sonuçların öngörülebilmesini sağlayarak zaman ve malzeme açısından önemli ekonomik kazanımlar sağlayabilir. Bu çalışma ile COMSOL Multiphysics yazılımının

hidroksiapatit kaplamaların korozyon özelliklerinin modellenmesinde kullanılabileceği gösterilmiştir.

5.2. Elektrolit İçeriğinin RSM ile Optimizasyonu Çalışmasının Değerlendirilmesi

Bu kısımda elektrodopolama sisteminde kullanılan elektrolit sıvısının optimizasyonu yapılmıştır. Optimizasyon çalışmasında Yanıt Yüzey Analizi (RSM) kullanılmıştır. Elektrolit içerisindeki kalsiyum iyonu, fosfat iyonu ve katkı maddesi olan hidrojen peroksit için ideal konsantrasyon değerleri araştırılmıştır. CCD ile 20 deneyli bir deneysel plan oluşturulmuştur. RSM modelinde hidroksiapatit kaplamaların korozyon parametrelerinden biri olan faz açısı değerleri yanıt (çıkıtı) değeri olarak kullanılmıştır. Modelin istatistiksel olarak geçerliliğinin belirlenmesi için ANOVA analizi yapılmıştır. ANOVA analizi ile hesaplanan korelasyon katsayısı 0.9641 ile modelin öngörme başarısının oldukça iyi olduğunu göstermiştir. RSM modeli incelenen parametrelerden Ca ve PO₄ konsantrasyonunun elektrolit için önemli parametreleri olduğunu, H₂O₂ konsantrasyonunun nispeten etkisi az bir parametre olduğunu göstermiştir. Modelleme çalışmasının sonucunda CoCrMo implant üzerine hidroksiapatit kaplamada kullanılacak elektrolit içeriğinin optimize parametreleri tespit edilmiştir. Bu parametreler, Ca konsantrasyonu için 0.05 M, PO₄ konsantrasyonu 0.04 M ve H₂O₂ konsantrasyonu için 22.11 ml/L olarak hesaplanmıştır. Elde edilen ideal elektrolit içeriği sonraki hidroksiapatit kaplama çalışmalarında elektrolit sıvısı hazırlanmasında uygulanmıştır.

5.3. Potansiyel, pH ve Süre Parametrelerinin RSM ile Optimizasyonu Çalışmasının Değerlendirilmesi

Elektrodepozisyon tekniğinde üretim parametrelerinin değiştirilmesiyle çok farklı özelliklerde kaplamalar elde edilebilir. Uygulanan potansiyel, kullanılan elektrolit, pH, sıcaklık, uygulama süresi gibi birçok parametre elektrodepozisyonla üretilen malzemenin yapısını etkileyerek malzeme özelliklerinin değişmesine yol açar. Bu çalışmada elektrolit pH değeri, uygulanan potansiyel ve depolama süresi parametrelerinin hidroksiapatit kaplama üzerindeki ayrı ayrı ve karşılıklı etkileşimleri incelenmiştir. Parametrelerin hidroksiapatitin SBF içerisindeki korozyon direncine olan etkisi RSM ile modellenerek optimum değerleri hesaplanmıştır. CCD ile dizayn edilen 20 deneyli bir deneysel plan uygulanmıştır. Modelleme için korozyon analizlerinden

elde edilen E_{corr} değerleri kullanılmıştır. Modelleme sonucunda parametrelerin hidroksiapatit kaplamanın E_{corr} değerleri üzerindeki etkileri belirlenmiştir. ANOVA analizi ile hesaplanan korelasyon katsayısı değeri olan 0.9090 modelin başarılı olduğunu göstermektedir. RSM modeli artan pH değerlerinin hidroksiapatitin korozyon direncini arttırdığını, ancak yüksek pH değerlerinin yüksek potansiyel ve düşük süre ile birlikte uygulanmasının gerektiğini göstermiştir. Optimizasyon sonucunda iyi korozyon direncine sahip hidroksiapatit kaplamaların üretilmesi için optimum potansiyel değerinin -1.8 V, elektrolit pH değerinin 5.00 ve depolama süresinin 20 dk. olması gerektiği belirlenmiştir.

5.4. Potansiyel ve Sıcaklık Parametrelerinin RSM ile Optimizasyonu Çalışmasının Değerlendirilmesi

Birçok malzeme üretiminde olduğu gibi hidroksiapatit elektrodpozisyonunda da sıcaklık faktörü oldukça önemli bir faktör olup üretilen kaplamaların fiziksel ve kimyasal özelliklerini, dolayısıyla biyolojik performansını doğrudan etkileyen bir parametredir. Bu çalışmada sıcaklık ve potansiyel parametrelerinin hidroksiapatit kaplamanın korozyon, yüzey morfolojisi ve kimyasal özelliklerine etkisi incelenmiştir. CCD kullanılarak 13 deneyli bir deneysel plan oluşturulmuştur. Malzemenin korozyon özelliklerinden E_{corr} değerleri çıktı değeri olarak kullanılarak modelleme yapılmıştır. RSM modelinin korelasyon katsayısı 0.9471 olarak hesaplanmıştır. Bu R^2 değeri ve ANOVA ile hesaplanan F-değer, P-değer gibi çeşitli istatistik veriler modelin E_{corr} değerlerini öngörme yeteneğinin oldukça iyi olduğunu göstermektedir. RSM modeli elektrolit sıcaklığının önemli bir parametre olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada daha önceki çalışmada optimize edilen elektrolit içeriği kullanılmıştır. Nispeten yüksek konsantrasyona sahip bu elektrolit içeriğinin çok yüksek sıcaklıklarda kullanılmasının iyi sonuç vermediği belirlenmiştir. Optimize değerler elektrolit sıcaklığı için 32.23 °C, uygulanan potansiyel değeri için ise -1.55 V olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bu çalışma ile oda sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklar uygulanarak daha hızlı kaplama üretimlerinin mümkün olduğu belirlenmiştir.

5.5. Dönüşümlü Voltametri Parametrelerinin RSM ile Optimizasyonu Çalışmasının Değerlendirilmesi

Elektrodepolama yöntemi ile kaplama üretiminde elektrodpozisyon parametreleri

üretileen kaplamasının özelliklerini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Önceki çalışmalarda pH, sıcaklık, potansiyel, elektrolit konsantrasyonları ve depolama süresi gibi birçok farklı deney parametresi incelenmiş ve RSM ile modellenerek optimize edilmiştir.

Bu çalışmada ise nispeten farklı bir üretim yöntemi olan dönüşümlü voltametri yöntemi ele alınmıştır. Dönüşümlü voltametri tekniğinin farklı parametrelerinin hidroksiapatit kaplamaların yüzey morfolojisi, kimyasal ve korozyon özelliklerine etkisi incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniğinde kullanılan başlangıç potansiyeli (E_1), tepe potansiyel (E_2) ve tarama hızı parametrelerinin RSM modeliyle optimize edilmiş değeri belirlenerek ideal dönüşümlü voltametri parametreleri belirlenmiştir. CCD ile dizayn edilen 15 deneyli bir üretim planı uygulanmıştır. Korozyon analizlerinden daldırma testinden açık devre potansiyeli (OCP) değeri, EIS analizinden empedans değeri ve polarizasyon analizinden E_{corr} değeri kullanılarak üç ayrı RSM modeli oluşturulmuştur.

Modellerin korelasyon katsayıları E_{corr} , OCP ve empedans modelleri için sırasıyla 0.9858, 0.9561 ve 0.9472 olarak hesaplanmıştır. Bu değeri ve ANOVA analizlerinde elde edilen diğeri istatistik verileri her üç modelin de istatistiksel olarak başarılı olduğunu göstermiştir. Her üç model de farklı korozyon analizlerinin ve modellerin tutarlılığını gösterir şekilde birbirine yakın sonuçlar ortaya koymuştur. En yüksek korelasyon katsayısına sahip model olan E_{corr} modelinde ideal dönüşümlü voltametri parametreleri E_1 için -0.76 V, E_2 için -1.67 V, tarama hızı için 59.33 mV/s olarak hesaplanmıştır.

5.6. Farklı pH, Potansiyel ve Süre Parametrelerinin Yapay Sinir Ağları (ANN) ile Modellenmesi Çalışmasının Değeriendirilmesi

Bu çalışmada, elektrodpozisyon ile üretilen hidroksiapatit kaplamaların korozyon özelliklerinin deneysel parametrelere bağı olarak formüle edilmesinde ANN gibi yapay zeka uygulamalarının başarılı bir şekilde kullanılabileceğı gösterilmiştir. ANN ile oluşturulan model elektrolit pH değeri, uygulanan potansiyel ve elektrodpozisyon süresi gibi farklı deneysel parametrelerin malzemenin korozyon özelliğı üzerindeki etkisini tutarlı ve önceki çalışmalara uyumlu olarak belirlemiştir. Elektrodpozisyon gibi çok sayıda deney parametresinin bulunduğı çalışmalarda ANN gibi yapay zeka uygulamalarının farklı parametrelerin üretilen kaplama üzerindeki etkisinin tahmin

edilmesinde kullanılabileceği görölmüştür. ANN gibi uygulamaların deneysel çalışmalarda kullanılması pahalı ve zahmetli olan deneysel araştırma sürelerini kısaltarak yeni malzeme araştırmalarında önemli bir avantaj sağlayacaktır.



KAYNAKLAR

- Abdel-Aal E.A., Dietrich D., Steinhäuser S., Wielage B., 2008. Electrocrystallization of nanocrystalline calcium phosphate coatings on titanium substrate at different current densities. **Surface & Coatings Technology**, 202: 5895–5900.
- Alanyalıoğlu M., 2006. S, Se ve Te’ün potansiyel altı depozisyonu ve Pbs, PbSe ve PbTe’ün yeni bir elektrodepozisyon yöntemi ile sentezi ve karakterizasyonu. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum.
- Albayrak Ö., 2008. Hydroxyapatite Coating on Ti And Ti6Al4V Substrates by Using Electrophoretic Deposition Method. Boğaziçi Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.
- Bir F., Khireddine H., Touati A., Sidane D., Yala S., Oudadesse H., 2012. Electrochemical depositions of fluorohydroxyapatite doped by Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ on stainless steel substrates. **Applied Surface Science**, 258: 7021-7030.
- Blackwood D.J. ve Seah K.H.W., 2009. Electrochemical cathodic deposition of hydroxyapatite: Improvements in adhesion and crystallinity. **Materials Science and Engineering C**, 29: 1233–1238.
- Brereton R. G., 2003. Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant. **Wiley**, 489 s, Birleşik Krallık.
- Chen X.Y., Zhao Z.W., Chen A.L., Li H.G., 2007. Pulsed electrodeposition of hydroxyapatite on titanium substrate in solution containing hydrogen peroxide. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 17: 617-621.
- Coşkun M.İ., Karahan İ.H., Yücel Y., 2014. Optimized Electrodeposition Concentrations for Hydroxyapatite Coatings on CoCrMo biomedical alloys by computational techniques. **Electrochimica Acta**, 150: 46-54.
- Coşkun M.İ., Karahan İ.H., Golden T.D., 2015. Computer assisted corrosion analysis of hydroxyapatite coated CoCrMo biomedical alloys. **Surface & Coatings Technology**, 275: e1-e9.
- Coşkun M.İ., Karahan İ.H., Yücel Y., Golden T.D., 2015. Optimization of electrochemical step deposition for bioceramic hydroxyapatite coatings on CoCrMo implants. **Surface & Coatings Technology**, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.076.
- Coşkun M.İ., Karahan İ.H., Yücel Y., Golden T.D., 2016. Computer-Assisted Optimization of Electrodeposited Hydroxyapatite Coating Parameters on Medical Alloys. **Metallurgical and Materials Transactions A**, 47A: 1828-1841.
- Cui W.Z., Zhu C.-C., Zhao H.-P., 2005. Prediction of thin film thickness of field emission using wavelet neural networks. **Thin Solid Films** 473, 224–229.
- Djosic M. S., Panic V., Stojanovic J., Mitric M., Miskovic-Stankovic V.B., 2012. The effect of applied current density on the surface morphology of deposited calcium phosphate coatings on titanium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, 400: 36–43.

- Drevet R., Aaboubi O., Benhayoune H., 2012. In vitro corrosion behavior of electrodeposited calcium phosphate coatings on Ti6Al4V substrates. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 16: 3069-3077.
- Drevet R., Lemelle A., Untereiner V., Manfait M., Sockalingum G.D., Benhayoune H., 2013. Morphological modifications of electrodeposited calcium phosphate coatings under amino acids effect. **Applied Surface Science**, 268: 343–348.
- Dreyfus G., 2005. Neural Networks Methodology and Applications. **Springer**, 497 s, Almany.
- Escobedo J.C., Ortiz J.C., Almanza J.M., Cortes D.A., 2006. Hydroxyapatite coating on a cobalt base alloy by investment casting. **Scripta Materialia**, 54: 1611–1615.
- Fujino S., Tokunaga H., Hata S., Saiz E., Tomsia A. P., 2005. Graded glass coatings for Co-Cr implant alloys. **Journal of Materials Science**, 40: 2499-2503.
- Gamburg Y. D. ve Zangari G., 2011. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. **Springer**, 378 s, New York.
- Gerengi H., 2008. Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemleriyle Düşük Karbon Çeliği (AISI 1026), Pirinç-MM55 ve Nikalium-118 Alaşımlarının Yapay Deniz Suyunda Korozyon Davranışları ve Pirinç Alaşımlarına Benzotriazol'ün İnhibitör Etkisinin Araştırılması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.
- Goldberg, D.E., 1989. Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning. **Addison-Wesley Publishing**, 403 s, New York.
- Gopi D., Indira J., Kavitha L., 2012. A comparative study on the direct and pulsed current electrodeposition of hydroxyapatite coatings on surgical grade stainless steel. **Surface & Coatings Technology**, 206: 2859-2869.
- Gopi D., Ramya S., Rajeswari D., Kavitha L., 2013. Corrosion protection performance of porous strontium hydroxyapatite coating on polypyrrole coated 316L stainless steel. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 107: 130–136.
- Gopi D., Karthika A., Nithiya S., Kavitha L., 2014. In vitro biological performance of minerals substituted hydroxyapatite coating by pulsed electrodeposition method. **Materials Chemistry and Physics**, 144: 75-85.
- Grandfield K., Palmquist A., Gonçalves S., Taylor A., Taylor M., Emanuelsson L., Thomsen P., Engqvist H., 2011. Free form fabricated features on CoCr implants with and without hydroxyapatite coating in vivo: a comparative study of bone contact and bone growth induction. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 22: 899-906.
- Grecu M., Novac G., Ionita D., Ungureanu C., 2011. Incorporation of Tobramycin Biomimetic in Hydroxyapatite Coating on CoCrMo Alloy and its Antimicrobial Activity. **Revista De Chimie**, 62 (3): 352-356.
- Guan R-G, Johnson I, Cui T, Zhao T, Zhao Z-Y, Li X, Liu H. 2012. Electrodeposition of hydroxyapatite coating on Mg-4.0Zn-1.0Ca-0.6Zr alloy and in vitro evaluation of degradation, hemolysis, and cytotoxicity. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 100A: 999–1015.

- Huang S., Zhou K., Huang B., Li Z., Zhu S., Wang G., 2008. Preparation of an electrodeposited hydroxyapatite coating on titanium substrate suitable for in-vivo applications. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 19: 437-442.
- Huang Y., Yan Y., Pang X., 2013. Electrolytic deposition of fluorine-doped hydroxyapatite/ZrO₂ films on titanium for biomedical applications. **Ceramics International**, 39: 245-253.
- Isa N.N.C., Mohd Y., Yury N., 2012. Electrochemical Deposition and Characterization of Hydroxyapatite (HAp) on Titanium Substrate. **APCBEE Procedia**, 3: 46-52.
- Jamesh M., Kumar S., Narayanan T.S.N.S., 2012. Electrodeposition of Hydroxyapatite Coating on Magnesium for Biomedical Applications. **Journal of Coatings Technology and Research**, 9 (4): 495-502.
- Kanca E. ve Eşkil M., 2009. Comparison of New Formulations For Martensite Start Temperature of Fe-Mn-Si Shape Memory Alloys Using Genetic Programming and Neural Networks. **CMC-Computers Materials and Continua**, 10: 65-95.
- Kannan M. B., 2012. Enhancing the performance of calcium phosphate coating on a magnesium alloy for bioimplant applications. **Materials Letters**, 76: 109-112.
- Kar A., Raja K.S., Misra M., 2006. Electrodeposition of hydroxyapatite onto nanotubular TiO₂ for implant applications. **Surface & Coatings Technology**, 201: 3723-3731.
- Karahan İ. H., Bakkaloğlu Ö. F., Güder H. S., 2009. Empirical modeling of magnetoresistance and electrical resistivity properties of electrodeposited CuCoNi alloys. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, 11 (3): 313-319.
- Karahan İ.H. ve Özdemir R., 2010. A new modelling of electrical resistivity properties of ZnFe alloys using genetic programming. **Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications**, 4: 182-185.
- Karahan İ.H., Özdemir R., Erkeyman B., 2013. A comparison of genetic programming and neural networks; new formulations for electrical resistivity of Zn-Fe alloys. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, 113 (2): 459-476.
- Karahan İ.H. ve Özdemir R., 2015. A Comparison for Grain Size Calculation of Cu-Zn Alloys with Genetic Programming and Neural Networks. *Acta Physica Polonica A*, 128: B 427-431.
- Karakoca A., 2009. Çok Değişkenli Lineer Olmayan Modellerde Genetik Algoritma. Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya.
- Karataş E. K., 2011. Yapay sinir ağları ile yazılım projesi maliyet tahmini. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Karpuz A., 2011. Elektrodepozisyonla büyütülen Ni-Co filmlerinin karakterizasyonu ve manyetorezistans davranışının incelenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Balıkesir.

- Kesintürk, T., 2006. **İstanbul Ticaret Ün. Fen Bilimleri Dergisi**, 5(9), 85-99. İstanbul.
- Ko Y.-D., Moon P., Kim C. E., Ham M.-H., Myoung J.-M., Yun I., 2009. Modeling and optimization of the growth rate for ZnO thin films using neural networks and genetic algorithms. **Expert Systems with Applications**, 36 (2): 4061–4066.
- Kuo M.C., Yen S.K., 2002. The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature. **Materials Science and Engineering C**, 20: 153 – 160.
- Kutlu Y., Kuntalp M., Kuntalp D., 2009. Optimizing the performance of an MLP classifier for the automatic detection of epileptic spikes. **Expert Systems with Applications**, 26: 7567-7575.
- Kutlu Y., 2010. Multi-Stage Classification of Abnormal Patterns in Eeg and Ecg Using Model-Free Methods. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İzmir.
- Kutlu Y., Yayik A., 2015. Neural Network Approach for Secure Hash-Based Color Image Authentication and Analysis. **International Journal of Scientific and Technological Research**, 1 (7): 27-37.
- Layrolle P. ve Daculsi G., 2009. Physicochemistry of Apatite and Its Related Calcium Phosphates (B Leon ve A. J. Jansen, Editör), In: Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants. **Springer**, 9-25, New York.
- Lin D. ve Wang X., 2010. Electrodeposition of Hydroxyapatite coating on CoNiCrMo substrate in dilute solution. **Surface & Coatings Technology**, 204: 3205–3213.
- Lin D.Y. ve Wang X.X., 2011. Preparation of hydroxyapatite coating on smooth implant surface by electrodeposition. **Ceramics International**, 37: 403–406.
- Long P.H., 2008. Medical Devices in Orthopedic Applications. **Toxicologic Pathology**, 36: 85-91.
- Lopez-Heredia M. A., Weiss P., Layrolle P., 2007. An Electrodeposition method of calcium phosphate coatings on titanium alloy. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 18: 381-390.
- Manso M., Jimenez C., Morant C., Herrero P., Duarte JM M., 2000. Electrodeposition of hydroxyapatite coatings in basic conditions, **Biomaterials**, 21: 1755-1761.
- Maral D., 2012. Biyokontrol Ajanı Olarak *Trichoderma* Mikropropagüllerinin Sıvı Kültür Fermentasyonu ile Üretim Optimizasyonu. Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İzmir.
- Meng E.C., Guan S.K., Wang H.X., Wang L.G., Zhu S.J., Hu J.H., Ren C.X., Gao J.H., Feng Y.S., 2011. Effect of electrodeposition modes on surface characteristics and corrosion properties of fluorine-doped hydroxyapatite coatings on Mg–Zn–Ca alloy. **Applied Surface Science**, 257: 4811–4816.
- Minouei H., Meratian M., Fathi M.H., Ghazvinizadeh H., 2011. Biphasic calcium phosphate coating on cobalt-base surgical alloy during investment casting. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, 22: 2449–2455.

- Miyazaki T. ve Kawashita M., 2013. (S. Zhang, Editör). In: Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Applications. **CRC Press**, 31-55, Boca Raton.
- Narayanan R., Kwon T.Y., Kim K.H., 2008. Direct nanocrystalline hydroxyapatite formation on titanium from ultrasonated electrochemical bath at physiological pH. **Materials Science and Engineering C**, 28: 1265–1270.
- Özdemir R., 2010. Elektrodepolama yöntemi ile elde edilen ZnFe ince filmlerinin elektriksel özdirenç özelliklerinin sezgisel yöntemler yardımıyla incelenmesi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kilis.
- Özdemir R., 2013. Zn ve Cu' dan oluşan ince film alaşımların elektrodepolama ile üretilmesi ve elektriksel özdirenç özelliklerinin incelenmesi. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Antakya.
- Özdemir R., ve Karahan İ.H., 2015. Grain size calculation of Cu-Zn alloys using Genetic programming; an alternative for Scherer's formula. **Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications**, 17: 14-26.
- Park J. B. ve Kim Y. K., 2003. (J. B. Park ve J. D. Bronzino, Editör). In: Biomaterials Principles and Applications. **CRC Press**, 1-21, Boca Raton.
- Paunovic M. ve Schlesinger M., 2006. Fundamentals of electrochemical deposition. **Wiley-Interscience**, New Jersey.
- Qui D., Yang L., Yin Y., Wang A., 2011. Preparation and characterization of hydroxyapatite/titania composite coating on NiTi alloy by electrochemical deposition. **Surface & Coatings Technology**, 205: 3280–3284.
- Rakngarm A. ve Mutoh Y., 2009. Electrochemical depositions of calcium phosphate film on commercial pure titanium and Ti–6Al–4V in two types of electrolyte at room temperature. **Materials Science and Engineering C**, 29: 275–283.
- Rashidi A. M., Hayati M., Rezaei A., 2011. Prediction Of The Relative Texture Coefficient Of Nanocrystalline Nickel Coatings Using Artificial Neural Networks. **Solid State Sciences**, 13 (8): 1589-1593.
- Sabuncu M. E., 2014. Süt ve Süt Ürünleri Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon Yöntemi ile Arıtımında RSM Kullanılarak Proses Optimizasyonu. Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Santos dos E.A., Moldovan M.S., Jacomine L., Mateescu M., Werckmann J., Anselme K., Mille P., Pelletier H., 2010. Oriented hydroxyapatite single crystals produced by the electrodeposition method. **Materials Science and Engineering B**, 169: 138–144.
- Scharnweber D. ve Bierbaum S., 2009. Physicochemistry of Apatite and Its Related Calcium Phosphates (B Leon ve A. J. Jansen, Editör), In: Thin Calcium Phosphate Coatings for Medical Implants. **Springer**, 215-263, New York.
- Shih W.J., Wang S.H., Li W.L., Hon M.H., Wang M.C., 2007. The phase transition of calcium phosphate coatings deposited on a Ti–6Al–4V substrate by an electrolytic method. **Journal of Alloys and Compounds**, 434–435: 693–696.

- Shirkhanzadeh M., 1998. Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes. **Journal of Materials Science: Materials In Medicine** 9: 67—72.
- Song Y. W., Shan D.Y., Han E.H., 2008. Electrodeposition of hydroxyapatite coating on AZ91D magnesium alloy for biomaterial application. **Materials Letters**, 62: 3276–327.
- Stansbury E. E. ve Buchanan R. A., 2000. Fundamentals of Electrochemical Corrosion. **ASM International**, 487 s, A.B.D.
- Sürme Y., 2011. Bakır üzerine nikel-tungsten alaşımlarının elektrokimyasal olarak kaplanması ve elektrokatalitik davranışlarının belirlenmesi. Niğde Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Niğde.
- Şahin T., 2006. Elektrodepozisyon tekniğiyle üretilen Co ve CoFe filmlerin, yapısal ve manyetodirenç özelliklerinin incelenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- Tamilselvi S., Raman V., Rajendran N., 2006. Corrosion behaviour of Ti–6Al–7Nb and Ti–6Al–4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta** 52: 839–846.
- Thanh D.T.M., Nam P.T., Phuong N.T., Que L.X., Anh N.V., Hoang T., Lam T.D., 2013. Controlling the electrodeposition, morphology and structure of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel. **Materials Science and Engineering C**, 33: 2037–2045.
- Tian A., Xue X., Liu C., He J., Yang Z., 2010. Electrodeposited hydroxyapatite coatings in static magnetic field. **Materials Letters**, 64: 1197–1199.
- Tozar A., 2012. Düşük karbonlu çeliğin çevreci ZnNi/Polianilin iletken polimer ile kaplanması ve kaplanan çeliğin korozyon davranışının incelenmesi. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Antakya.
- Wang J., Chao Y., Wan Q., Zhu Z., Yu H., 2009. Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition. **Acta Biomaterialia**, 5: 1798–1807.
- Wang L. ve Luo J., 2011. Preparation of Hydroxyapatite coating on CoCrMo implant using an effective electrochemically-assisted deposition pretreatment. **Materials Characterization**, 62: 1076–1086.
- Wang H., Eliaz N., Hobbs L.W., 2011. The nanostructure of an electrochemically deposited hydroxyapatite coating. **Materials Letters**, 65: 2455–2457.
- Yılmaz M., 2012. Jeodezik Nokta Hız Kestiriminde Yapay Sinir Ağlarının Kullanılabilirliği. Doktora Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yuan Q. ve Golden T.D., 2009. Electrochemical study of hydroxyapatite coatings on stainless steel substrates. **Thin Solid Films**, 518: 55–60.
- Yücel Y., 2008. Bazı enzimleri kullanarak biyodizel üretimi ve biyodizel özelliklerinin analitik metodlarla araştırılması. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Bursa.

- Zhang Q., Leng Y., Xin R., 2005. A comparative study of electrochemical deposition and biomimetic deposition of calcium phosphate on porous titanium, **Biomaterials**, 26: 2857–2865.
- Zhang Y. Y., Tao J., Pang Y. C., Wang W., Wang T., 2006. Electrochemical deposition of hydroxyapatite coatings on titanium. **The Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, 16: 633-637.
- Zhang X., Li Q., Li L., Zhang P., Wang Z., Chen F., 2012. Fabrication of hydroxyapatite/stearic acid composite coating and corrosion behavior of coated magnesium alloy. **Materials Letters**, 88: 76-78.



ÖZGEÇMİŞ

Yazar 1978 yılında Gaziantep’ de doğdu. İlköğrenimini Mehmetçik İlkokulu’nda orta ve lise öğrenimini Tekerekoğlu Anadolu Lisesi’nde tamamladı. Gazi Üniversitesi Fizik Bölümünü 2002 yılında tamamladı. 2009 yılında Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fizik Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 2011 yılında Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik A.B.D.’ de Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2011 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Enformatik A.B.D.’ de Doktora eğitimine başladı. 2014-2015 akademik yılında Tübitak Yurt Dışı Araştırma Bursunu alarak A.B.D.’ de North Texas Üniversitesinde misafir araştırmacı olarak çalışmalar yaptı. Halen Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fizik Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalışan yazarın bu tez çalışmasından üretilmiş SCI indeksli dergilerde yayınlanmış 4 makalesi ve ulusal-uluslararası kongrelerde sunulmuş çok sayıda tebliği bulunmaktadır.